BAND 110 SEPTEMBER 1948 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

FEB 11 '49
UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

PROF. DR. LOTHAR HOCK, MARBURG/LAHN

INHALT

Umstätter, H. (Berlin-Dahlem), Strukturmechanik rheonomer Systeme. XII (mit 7 Abb.) 153

Ammann-Braß, H. (Fribourg/Schweiz), Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine (mit 10 Tafeln) II. Teil 161

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske AG. in der Reichsforschungsanstalt Insel Riems bei Greifswald

Ruska, H. (Berlin-Buch), Zur Frage der Potenzierung von Bakteriophagenlösungen durch Zerschäumen (mit 1 Abb.) 175

Aus dem Forschungsinstitut für Stärkefabrikation Berlin und dem Betriebslaboratorium der Zentral-Genossenschafts-Stärkefabrik Schneidemühl

Kröner, W. † und **W. Hönsch** (Bad Salzuflen), Die Entfärbung von Stärkehydrolysaten mit Kunstharzen 178

Aus dem früheren Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs †)

Wekua, K. (Berlin) und **F. Wachholtz** (Starnberg/Oberbayern), Über die Porenbildung in Chlorkautschukanstrichen (mit 11 Abb. und 13 Tabellen) 183

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Münster, A. (Wiesbaden-Kostheim), Über einige Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle. IV (mit 7 Abb.) . . . 200

Umstätter, H. (Berlin) und **H. Flaschka** (Graz), Strukturmechanik rheonomer Systeme. XI (mit 4 Abb.) 208

Umstätter, H. (Berlin) und **I. Hansen-Dannewitz** (Hamburg), Strukturmechanik rheonomer Systeme. XIII (mit 2 Abb.) 211

Umstätter, H. (Berlin), **H. Flaschka** (Graz) und **H. Völker** (Berlin), Strukturmechanik rheonomer Systeme. XIV (mit 6 Abb.) 214

Reuther, H. (Dresden), Über die Beeinflussung der Stabilität von Aerosolen (mit 14 Abb.). 221

Aus der Biochemischen Abteilung im Laboratorium für angewandte Chemie der Technischen Hochschule und der Wissenschaftlichen Station für Brauereien in München

Enders, C. (München), **M. Tschapek** (Buenos Aires) und **R. Glawe** (Hamburg), Vergleichende Untersuchungen einiger kolloider Eigenschaften von natürlichen Huminsäuren und synthetischen Melanoidinen 240

Bücherbesprechungen 244

Referate:

III. Kolloid-Forschung 247

IV. Methoden, Apparate, Analysen 247

VII. Technik 248

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

v. Ardenne, M. (Berlin), Über eine neue Einrichtung am Universal-Elektronenmikroskop zur fast vollständigen Vermeidung der thermischen Objektbelastung.

Breitner, H. J. (Vlotho), Rhythmische Krystallisation beim Gefrieren von Wasser.

Brintzinger, H., u. B. Hesse (Heidenheim-Brenz), Dialkylaminmethylole, Tetraalkylaminmethylendiamine und Alkyloxazolidive als Gelatinehärtungs- und Gerbmittel.

v. Eichborn (Königstein), Theorie der kapillaren Flüssigkeitsformen und ihrer Randlinien seit 150 Jahren.

Elsaesser, V. (Dahlerhöh), Die mechanischen Vorgänge beim Spinnvorgang des Kupfer-Kunstseide-Streckspinnverfahrens.

Endell, J. (Braunschweig), Röntgenographischer Nachweis kristalliner Zwischenstände bei der Bildung von Cristolabit aus Kieselgur beim Erhitzen.

Flaschner, L. (Graz/Österreich), und W. Kast (Krefeld), Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von kristalliner und amorpher Substanz in Zellulosefasern.

Frömel, W. (Freising/Obb.), Die Bodenkörperregel bei Huminsäuren aus Moorböden.

Gruner, E. (Clausthal), Die osmotische und zeolithische Bindung der flüchtigen Phase.

Gundermann, E. (Borsdorf-Leipzig), Über die Kolloide in technischen Zuckerlösungen.

Jebsen-Marwedel, H. (Gelsenkirchen), Kapillare Hydrodynamik an löslichen Flüssigkeitspaaren als Folge „negativer Oberflächenspannung".

Kalauch, C. (Dresden), Chemisch-physikalische Vorgänge an Grenzflächen.

Kruse, J. (Hamburg), Methode zur Sichtbarmachung der Vulkanisations-Reaktion im Kautschuk.

Lepeschkin, W. W. (Bethesda—Md. U.S.A.), Neue Methoden bei der Untersuchung der Proteine und der Wärmewirkung auf dieselben.

Müller, F. H. (Marburg), Hochmolekulare Thixotropie.

Müller, F. H. (Marburg), Bericht über die Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der britischen Zone.

Münster, A. (Wiesbaden-Kostheim), Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen. II. Zusammenfassender Bericht.

Münster, A. (Wiesbaden-Kostheim), Biophysikalische Arbeitstagung in Moosbach vom 5.—8. 4. 1948.

Ramsauer, R. (Oldenburg), Physikalische Probleme der Grenzschichttreibung Teil I: Die Zusammenhänge zwischen Reibungswert und Normallast bei der Grenzschichttreibung. Teil II: Energetische Betrachtungen zur Grenzschichttreibung. Teil III: Verschleiß und Grenzschichttreibung.

Schwan, H. (Frankfurt a. M.), Sedimentationsbestimmungen durch elektrische Widerstandsmessung.

Thiele, H. (Kiel), Viskosität und Gelbildung der Graphitsäure

Thiele, H. und H. Micke (Kiel), Über Strukturen in ionotropen Gelen.

Wagenknecht, Fr. (Wiggensbach/Allgäu), Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ-Eisen(III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld.

Weineck, E. (Magdeborn), Aggregation und Desaggregationsvorgänge beim Ultravirus.

Winkler, E., und L. Flaschner (Graz/Österreich), und W. Kast (Krefeld). Orientierung und Festigkeit von Zellulosefasern.

Zahn, H. (Badenweiler), Beitrag zur Stereochemie des Kollagens.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden vom Herausgeber sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Jahrgang, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Professor Dr. Lothar Hock, (16) Marburg/Lahn,** einzusenden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 6 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Fernruf 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim,** Häberlinstraße 45, Fernruf 54064 (Postscheck Frankfurt a. M. 58183) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 oder Postscheck Hessische Bank Frankfurt a. M. 500 zu Gunsten Verlag Dr. Dietrich Steinkopff oder Nassauische Landesbank Höchst-Griesheim Nr. 107879. — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn — Auflage 1400 — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM. 24,— Printed in Germany

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 110 September 1948 Heft 3

Strukturmechanik rheonomer Systeme. XII*)

Zur Frage der Kavitation

Von H. Umstätter (Berlin-Dahlem)

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 20. November 1945.)

Die drei wichtigsten Formen der Werkstoffzerstörung sind:

Erosion oder mechanischer Abrieb,
Kavitation oder kinetische Aushöhlung,
Korrosion oder chemische Anfressung.

Von diesen drei Formen des Verschleißes gehört die Kavitation zu denjenigen physikalisch-chemischen Vorgängen, die wir zur Zeit erst empirisch beherrschen. So wissen wir z. B., daß Kavitation immer dann eintritt, wenn eine nach Thoma (1) benannte Kennziffer

$$T_h = \frac{H_a - H_s}{H}, \qquad [1]$$

worin

H_a barometrische Saughöhe (Luftdruck-Dampfdruck),
H_s statische Saughöhe,
H gesamtes Gefälle

bedeuten ($= \varrho v^2/2$), unterschritten wird. Dieser Wert ist für jede Bauart charakteristisch und kann aus der Erfahrung angegeben werden.

Andererseits weiß man, daß Kavitation nicht in der Nähe des Siedepunktes eintritt. Sie ist also an den Zweiphasenzustand gebunden. Die gleiche Wirkung hat das Einblasen von Luft, d. h. eine Erhöhung des Partialdruckes durch Fremdgas vermindert die Kavitation. Diese Wirkung ist jedoch nicht eindeutig, wie folgende Tabelle II(3) zeigt: Kavitation als Funktion der Oberflächenspannung und des Dampfdruckes, da bei dem destillierten Wasser das Auskochen im Gegensatz zum Leitungswasser zu einer Verringerung der Kavitation führt.

Die Kavitation ist im allgemeinen der Oberflächenspannung symbat. Auch hier überwiegt der Einfluß der Oberflächenspannung und des Dampfdruckes bei weitem den der Viskosität.

Kein eindeutiger Zusammenhang besteht zwischen der Festigkeit oder dem Schmelzpunkt der Werkstoffe und der Kavitation, wenngleich auch hier eine gewisse Parallelität nicht zu verkennen ist.

Man sieht, wie sehr die Kavitierbarkeit bei Stoffen gleicher Festigkeit schwanken kann, wie sehr eine Gußhaut schützt, und vor allem, welch starken Einfluß die Körnung des Gefüges hat (Kadmium, Magnesium).

Ungeklärt ist im wesentlichen noch die Frage, ob die Kavitation ein vorwiegend chemischer oder mechanischer Vorgang ist. Die Betrachtung der kavitierten Werkstoffe bietet durch-

Tabelle I(2). Gewichtsverluste in mg Aluminium in Wasser bei 25° C nach 10 Min.

Leitungswasser	Dest. Wasser	Leitungswasser 1 h ausgekocht.	Dest. Wasser 1 h ausgekocht	Leitungswasser mit Luft	Dest. Wasser ausgekocht m. Luft
1,9	3,4	2,8	2,7	1,3	2,0

Tab. II (3). Kavitation als Funktion der Oberflächenspannung und des Dampfdruckes.

Flüssigkeit an Aluminium	Dichte g/ccm	Temp. in C	Oberflächen-Sp. Dyn./cm	Viskosität Poise	Dampfdruck mm/Hg	Vol.-Verlust 10^{-4} ccm/10′
n-Butanol . . .	0,80	40	22	0,015	20	1,9
Äthylalkohol .	0,79	40	20	0,008	140	1,3
Methylalkohol .	0,79	20	23	0,007	96	1,2
Wasser	1,00	20	70	0,010	22	7,4
Zyklohexan . .	0,78	40	24	0,007	180	1,4
Hexan	0,66	0	20	0,004	46	1,0

*) Aus äußeren technischen Gründen erscheint Mitteilung XII vor Mitteilung XI (in diesem Hefte S. 208).

Tabelle III(3). Kavitation als Funktion der Festigkeit und des Schmelzpunktes.

Kavitierter Werkstoff im Schwinggerät	Vol.-Verlust mm^3 nach 10′	Schmelzpunkt °C	Zugfestigkeit kg/mm² bei 20°	bei 500°
Blei feinkörnig	10,0	327	1,35	—
Kadmium feinkörnig	0,7	321	6,40	—
Magnesium grobkörnig	1,4	650	17,00	0,50
Aluminium mittelkörnig	0,5	658	14,30	0,60
Messing (65 Proz. Cu) grobkörnig	0,03	850	50,00	6,00
Kohlenstoffstahl feinkörnig	0,01	1150	54,00	27,00

in Hochleistungsdüse	nach 16 Std		kg/mm²	
Gußeisen	696		17,2	
Gußeisen mit Haut	396		17,2	
1 proz. Ni-Gußeisen	376		38,6	
5 proz. Ni. Gußeisen	269		24,1	
Ni-Cu. Gußeisen	837		12,4	
Ni-Cr-Cu. Gußeisen	247		17,2	
Ni-Cr-Cu. Gußeisen	109		24,1	

wegs das Bild eines für chemische Korosion charakteristischen schwammigen Aussehens. Andererseits ist an den kavitierten Teilchen keine Veränderung ihrer Gitterstruktur festzustellen, sofern es sich nicht gerade um Amalgame wie bei Kavitationsvorgängen in Quecksilber handelt. Es ist ferner möglich, sowohl Metalle als auch Metalloide unabhängig von ihrer chemischen Beständigkeit zu kavitieren. Der Angriff erfolgt meist erst nach einer bestimmten „Inkubationszeit" (4). Während dieser Dauer wird die Oberfläche aufgerauht und für den Angriff freigelegt.

Dann verläuft die Kavitation der Zeit linear proportional. Es besteht kein Zusammenhang zwischen Inkubationsdauer und dem Kavitationswiderstand. Kurze oder lange Kavitationsdauer kann sowohl bei leicht als auch bei schwer kavitierbaren Werkstoffen auftreten.

Völlig undurchsichtig ist noch das Auftreten eines bestimmten Kavitationsmaximums in diskreten Temperaturbereichen (5). Dieses verschiebt sich mit steigendem Außendruck in höhere Temperaturbereiche, es gibt aber auch Fälle, wo eine geringe Drucksteigerung zu einer Verschiebung in entgegengesetzter Richtung führt, wobei allerdings das Maximum sehr stark abgestumpft erscheint.

Der stärkste Angriff erfolgt meist da, wo im Strahlrohr die Blasen verschwinden. Andererseits hat man auf dem Schwinggerät festgestellt, daß Mikrobeschädigungen stets da auftreten, wo die Blasen die Oberfläche berühren, was namentlich in zäher Flüssigkeit sehr gut zu beobachten ist (6). Dabei sind die Beschädigungsspuren das Abbild der Blasen, d. h. sie haben runde Gestalt.

Hierbei zeigte sich, daß zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit der Blasen und dem Spurenabstand der Beschädigungen folgender einfache Zusammenhang bestätigt wird (6):

$$\Delta s \cdot \nu = v, \qquad [2]$$

worin Δs Spurenabstand
ν Frequenz
v Wanderungsgeschwindigkeit
bedeuten.

Unter der Voraussetzung, daß der Spurenabstand der Weg einer Blase während einer Schwingungsperiode ist, erhält man in Übereinstimmung mit dem mikrokinematographischen Befund bei $v = 3$ cm/sec und $\nu = 10000$ Hertz für $\Delta s = 0{,}0003$ cm. Bei stärkeren Vergrößerungen kann man auch die Radien der Blasenspuren noch ausmessen, und man erhält dafür Radien von ebenfalls 3 Mikron.

Man hat daher diesen Vorgang vielfach so gedeutet, daß die Beschädigung beim Verdichtungsstoß oder dem Einsturz der Blase entsteht. Die Frage, ob die hierbei auftretenden Drucke ausreichen, kann allerdings nicht in allen Fällen befriedigend beantwortet werden. Bei Wasser würde eine Verringerung des Blasenradius auf den Moleküldurchmesser 1,7 Å ($0{,}85 = r$)

$$2\omega/r = \frac{2.72}{0{,}85 \cdot 10^{-8}} = 17000 \text{ Megadyn/cm}^2$$

wohl ausreichen, um alle Metalle zu zerstören. Bei Zyklohexan dagegen, Moleküldurchmesser 4,4 Å, würden die Drucke

$$\frac{2.24}{2{,}2 \cdot 10^{-8}} = 2180 \text{ Megadyn/cm}^2$$

schon nicht bei allen Metallen hinreichen, um sie zu beschädigen. Berücksichtigt man ferner, daß die Flüssigkeitsteilchen (Mizellen) aber wahrscheinlich größer sind als die Moleküle, so würden sich noch niedrigere Drucke ergeben, die bei

Tabelle IV.

Außendrucke als Funktion des Krümmungsradius bei verschiedenen Temperaturen.

r	20° C	30° C	40° C	50° C	60° C	70° C	80° C	90° C	100° C
1.10^{-7}	—1450	—1420	—1390	—1356	—1321	—1285	—1250	—1214	—1176
2.	— 726	— 716	— 694	— 678	— 660	— 641	— 625	— 607	— 588
5.	— 290	— 284	— 278	— 271	— 264	— 257	— 250	— 243	— 234
1.10^{-6}	— 145	— 142	— 139	— 136	— 132	— 128,3	— 125	— 120,7	—116,7
2.	— 72	— 71	— 68,4	— 67,7	— 65,8	— 63,8	— 62,0	— 60,0	— 57,9
5.	— 29	— 28,4	— 27,8	— 27	— 26,2	— 25,4	— 24,4	— 23,6	— 22,5
1.10^{-5}	— 14,5	— 14,2	— 13,83	— 13,44	— 13,02	— 12,54	— 12,03	— 11,45	— 10,76
2.	—7,2	—7,1	—6,87	—6,65	—6,4	—6,10	—5,78	—5,37	—4,88
5.	—2,9	—2,8	—2,71	—2,58	—2,44	—2,66	—2,03	—1,43	—1,34
1.10^{-4}	—1,42	—1,38	—1,32	—1,23	—1,122	—0,973	—0,77	—0,513	—0,164
2.	—0,72	—0,67	—0,62	—0,555	—0,461	—0,329	—0,152	+0,094	+0,425
5.	—0,26	—0,262	—0,204	—0,148	—0,065	+0,055	+0,223	+0,458	+0,789
1.10^{-3}	—0,119	—0,0996	—0,065	—0,0126	+0,067	+0,1935	+0,348	+0,579	+0,895
2.	—0,046	—0,0286	+0,0043	+0,0552	+0,1326	+0,2479	+0,411	+0,640	+0,954
5.	—0,0026	+0,014	+0,0459	+0,0959	+0,1722	+0,2863	+0,4484	+0,677	+0,989
1.10^{-2}	+0,0119	+0,028	+0,0598	+0,1094	+0,1854	+0,2991	+0,4609	+0,689	+1,001
2.	+0,0191	+0,0353	+0,0668	+0,1162	+0,1920	+0,3056	+0,4671	+0,695	+1,007
5.	+0,0235	+0,0396	+0,0709	+0,1203	+0,1960	+0,3094	+0,4709	+0,699	+1,011
1.10^{-1}	+0,0249	+0,0409	+0,0723	+0,1216	+0,1973	+0,3107	+0,4721	+0,700	+1,0
2.	+0,0257	+0,0417	+0,0730	+0,1223	+0.1980	+0,3114	+0,4728	+0,700	
5.	+0,0261	+0,0421	+0,0734	+0,1227	+0,1983	+0,3117	+0,4731	+0,701	
1.10^{0}									

Die Zahlen bedeuten Megadyn/cm², also ungefähr atm.

weitem unter der Festigkeit der Metalle, ja sogar mancher Metalloide liegen dürften.

Um diese Diskrepanzen zu verstehen, gehen wir aus von den Gleichgewichtsbedingungen, unter denen die Blasen in der strömenden oder schwingenden Flüssigkeit stehen (7).

Der Druck, der im Inneren der Blase herrscht, ist kleiner als der Sättigungsdruck der ebenen Oberfläche. Er ist gegeben nach der Thomsonschen Gleichung

$$p_r = p_\infty \cdot e^{-2\omega M/r\varrho RT}, \qquad [3]$$

worin p_r der Dampfdruck der gekrümmten, p_∞ der Dampfdruck der ebenen Oberfläche und r der Krümmungsradius der Oberfläche (Blasenradius), ω die Oberflächenspannung, M Molekulargewicht, ϱ Dichte, R Gaskonstante und T absolute Temperatur bedeuten.

Daraus geht hervor, daß der Dampfdruck in einer Blase umso geringer ist, je kleiner die Blase ist. Diesem Druck p_r wirkt entgegen der Außendruck p_a und der Druck, den die Oberfläche selbst auf den Blaseninhalt ausübt, nämlich $2\,\omega/r$. Die Summe dieser Drucke

$$p_a + 2\,\omega/r = p_r \qquad [4]$$

ist also gleich dem Dampfdruck im Inneren der Blase. Aus 3 und 4 folgt

$$p_a = p_\infty e^{-2\omega M/r\varrho RT} - 2\,\omega/r, \qquad [5]$$

die Gleichgewichtsbedingung für die Blase. Rechnet man sich nach dieser Formel über einen größeren Bereich von Blasenradien (10^{-7}—10^{-1}) den dazugehörigen Außendruck aus, der erforderlich ist, um die Blase zu erhalten, so bekommt man folgende Werte (Tabelle IV).

Trägt man diese in ein doppeltlogarithmisches Koordinatensystem ein, dann erhält man

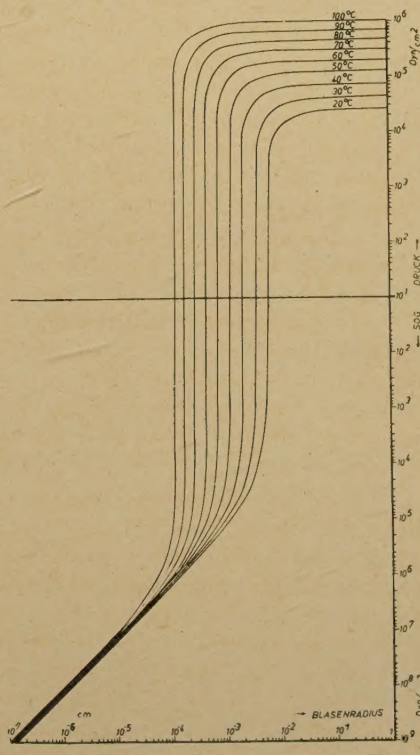


Abb. 1. Kavitationsisothermen von reinem Wasser.

Kurven der Art, wie sie in den Diagrammen 1 und 2 dargestellt sind. Hierbei ist zu beachten, daß die negativen Werte nach abwärts aufgetragen sind und ein solches Koordinatensystem beiderseits seinen Nullpunkt im Unendlichen hat. Die Darstellung wurde also bei 10^{-1} abgebrochen. Um imaginäre Werte zu vermeiden, wurden die negativen Drucke als Soge mit positivem Vorzeichen eingesetzt.

Unter Außendruck ist also die Summe aller Drucke zu verstehen, die von außen auf die Blase

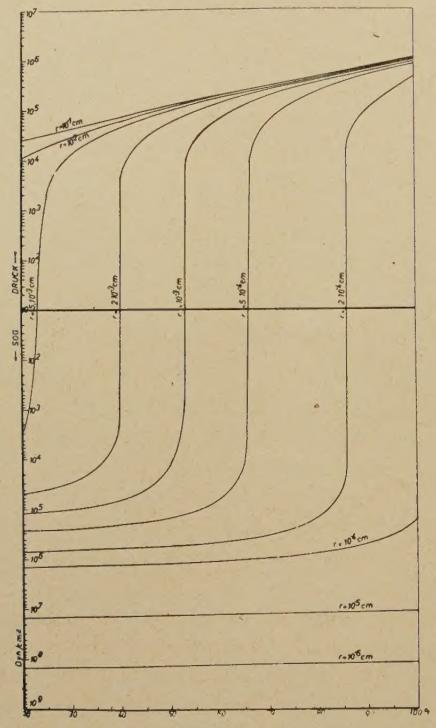


Abb. 2. Kavitationsisochoren von reinem Wasser.

wirken, und zwar der äußere Luftdruck + der hydrostatische Druck + ein eventueller hydrodynamischer Druck, der sowohl positiv als auch negativ, also sowohl ein Druck als auch ein Sog sein kann.

Die Werte sind in der Abb. 1 als Isothermen, in der Abb. 2 als Isochoren (gleichem Blasenradius entspricht gleiches Volumen) aufgetragen.

Die Isothermen lassen drei Äste deutlich voneinander Unterscheiden

1. einen unter 45° geneigten Ast,
2. einen nahezu senkrechten Ast,
3. einen nahezu waagerechten Ast.

Der waagerechte Ast bedeutet, daß der Druck unabhängig ist von der Blasengröße. In diesem Bereich kann man die Blasen beliebig komprimieren, ohne daß sich der Druck ändert. Das ist nur möglich, wenn sich Dampf kondensiert, so daß der Sättigungsdruck erhalten bleibt. Die Blase hat daher keinerlei „Elastizität" und ist nicht schwingungsfähig.

Der senkrechte Ast bedeutet, daß die Steilheit

$$d \ln p / d \ln r = \infty$$

wird, oder wegen

$$V = \frac{4 \pi r^3}{3}$$

muß $$dp/p = \frac{dV \cdot E}{3 \cdot V} \qquad [6]$$ sein,

d. h. es ist eine fast unendlich hohe Druckänderung nötig, um auch nur eine ganz geringe Volumänderung zu bewirken. Das ist das Kennzeichen der starrelastischen Systeme. Die Blase ist praktisch inkompressibel. Ein solches System ist schwingungsfähig.

Der unter 45° geneigte Ast bedeutet, daß $\operatorname{tg} \alpha = 1$ ist oder die Steilheit

$$d \ln p / d \ln r = 1, \qquad [7]$$

woraus folgt

$$dp/p = dr/r,$$

daß der Druck sich proportional dem Radius ändert. Diese Bedingung wird durch die Zustandsgleichung der Oberflächen erfüllt (8)

$$\frac{2 \omega}{r} = p.$$

In diesem Bereich ist also jede Druckänderung mit einer Änderung der Blasengröße verbunden. Da bei einer Änderung der Blasengröße auch die umliegenden Flüssigkeitsmassen beschleunigt werden müssen, kann eine solche Blase nur ganz langsame Schwingungen ausführen.

Daraus ergibt sich, daß nur in dem Bereich, in dem die Kurve ihre höchste Steilheit aufweist, druckbeständige Blasen möglich sind, die so hochfrequente Schwingungen ausführen können, wie Magnetostriktionsgeräte sie ausführen oder den Geschwindigkeitsgefällen in Düsen entsprechen, Nur in diesem Druckbereich ist die Blase ein schwach gedämpfter Resonator, in dem sich die Schwingungsenergie zu nahezu beliebig hohen Beträgen hochschaukeln kann. Eine Begrenzung der Amplituden ist praktisch nur durch die geringe Reibung zu erwarten.

Bei den Isochoren unterscheidet man ebenfalls

1. einen nahezu waagerechten Ast,
2. einen nahezu senkrechten Ast,
3. einen schwach geneigten Ast.

Der geneigte Ast ergibt nach graphischer Differentiation eine Neigung vom Betrage, der sich für große Krümmungsradien dem Grenzwerte

$$d \ln p / dT = \Gamma / RT^2 = 9{,}732 \text{ kcal/Mol} \qquad [8]$$

nähert. Das bedeutet, daß bei der ebenen Oberfläche die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

gilt. Die Druckänderung als Funktion der Temperatur ist so, daß stets die Verdampfungswärme aufgewendet werden muß, um den für die Drucksteigerung erforderlichen Dampf zu erzeugen.

Der senkrechte Ast hat die Steilheit

$$d \ln p/dT = \infty \qquad [9]$$

im ungedämpften Zustande. Die hieraus errechenbare Enthalpie

$$\Gamma_k = RT^2 \cdot d \ln p/dT, \qquad [10]$$

die wir auch als „Kavitationsenthalpie" bezeichnen können, erreicht Beträge, die nicht nur die molekulare Schmelzwärme, sondern auch die Sublimationswärme und die Bildungsenthalpie übersteigen kann. Es leuchtet ein, daß unter diesen Umständen auch der chemisch beständigste Werkstoff korrodiert wird. Zumindest reicht die Energie aus, um das Metall zu schmelzen, was schon genügt, um weggespült zu werden. Daher auch die auffallende Parallelität zwischen Schmelzpunkt bzw. Warmfestigkeit und Kavitationswiderstand. Daher auch die schwammige Beschaffenheit der für Korosionen so charakteristischen Oberflächen.

Ob man einen solchen Vorgang nun chemisch oder mechanisch deuten will, ist lediglich eine Frage des Standpunktes, von dem aus man den Vorgang betrachtet. Vom Standpunkt der Isothermen aus gesehen erscheint er uns als mechanischer Vorgang, in dem die starr-elastischen Blasen die Werkstoffoberfläche behämmern und so erodieren. Vom Standpunkte der Isochoren aus gesehen erscheint uns der Vorgang als chemische Korrosion, bei dem die zerklüftete Werkstoffoberfläche unter dem Einfluß der energiereichen Blasen korrodiert wird.

Der nahezu waagerechte Ast würde eine sehr geringe Kavitationsenthalpie ergeben. Das bedeutet, daß in diesem Bereiche die Drucke sich nur sehr wenig mit der Temperatur ändern etwa nach Maßgabe der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, gemäß der Zustandsgleichung der Oberflächen (8)

$$\frac{2\omega M}{r\varrho} = R'(T_0 - T),$$

worin T_0 einen von der kritischen Temperatur nicht sehr verschiedene sogenannte kritische Trübungstemperatur bedeutet und R' eine mit der Gaskonstante größenordnungsmäßig gleiche in seinem genauen Zahlenwert aber etwas abweichende Konstante bedeutet (verallgemeinerte Beziehung von Eötvös-Ramsay, Shields und Katayama). Trägt man die Kavitationsenthalpien als Funktion der Temperatur auf, so erhält man Kurven mit einem Maximum in einem diskreten Temperaturbereich für jede Blasengröße.

Da der Blasenradius vom Druck abhängt, muß sich auch das Kavitationsmaximum mit dem Druck verschieben. Mit steigendem Druck wird der Radius verringert und daher das Kavitationsmaximum nach höheren Temperaturen verschoben, was in der Tat auch zutrifft. Solche Verschiebungen wären durch eine reine Festigkeitsbetrachtung kaum zu erklären. Diese kann stets nur eine Bilanz zwischen dem höchstmöglichen Blasendruck und der höchstmöglichen Festigkeit des Gefüges liefern. Auch eine reaktionskinetische Betrachtung kann höchstens

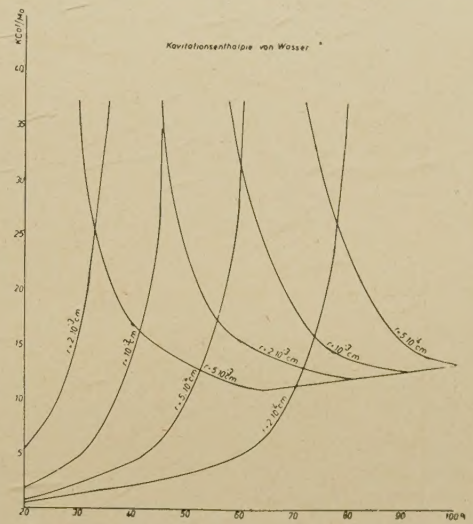


Abb. 3. Kavitationsenthalpien des reinen Wassers als Funktion der Temperatur.

zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes mit der Temperatur, aber niemals zu einem Angriffsmaximum in einem diskreten Temperaturberich führen. Die Kavitation ist also weder durch eine rein mechanische noch eine rein chemische Betrachtung zu erklären.

Beide Deutungen erscheinen insofern etwas gezwungen, als es nicht sinnvoll ist, von dem Wärmeinhalt mikroskopisch kleiner Bezirke zu sprechen, und es nicht zweckmäßig ist, den Begriff der Kontinuumsmechanik „Elastizität" für mikroskopisch kleine Partikel einzuführen. Zwangloser erscheint es, die kinetische Deutung heranzuziehen, wonach es eine ganz bestimmte Blasengröße gibt, die bei einer diskreten Temperatur über einen erheblichen Druckbereich beständig ist. Diese Blasen haben eine ganz bestimmte Eigenfrequenz. Ist diese mit der Erregungsfrequenz in Resonanz, dann kann sich die Schwingungsenergie zu theoretisch unendlich hohen Beträgen aufschaukeln. Praktisch wird die Schwingungsamplitude nur durch die meist sehr kleine Dämpfung begrenzt. Die Ursache dieser Dämpfung ist die innere Reibung oder Viskosität.

In diesem Zusammenhange interessiert die Frage nach der Eigenfrequenz dieser Blasen. Der Druckbereich, innerhalb welchem die Blase schwingungsfähig ist, wird begrenzt durch den horizontalen Ast der Isotherme, also den Sättigungsdruck und dem unter 45° geneigten Ast d. h. durch den Oberflächendruck $2\,\omega/r$. Letzterer ist ein Sog und hat negatives Vorzeichen.

Aus dem geradlinigen Teile der Steilheit der Kavitationsisothermen kann man nach Gleichung 7 die Elastizität der Blasen berechnen.

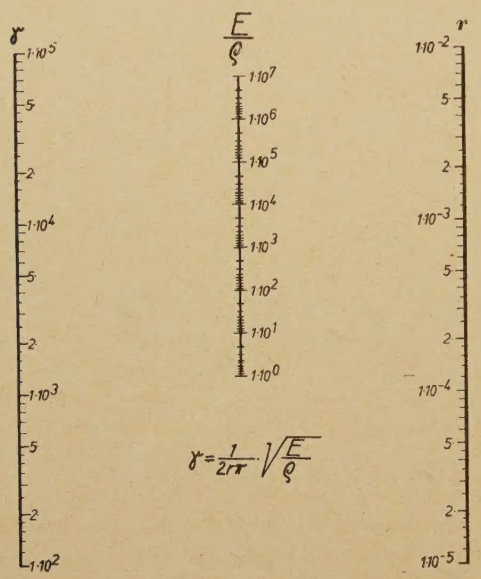


Abb. 4. Nomogramm zur Berechnung der Eigenfrequenz der Blasen.

Für jedes elastische System gilt formal die Newtonsche Gleichung

$$c = \sqrt{E/d} \qquad [11]$$

worin E Volumenelastizität, d Dichte und c Schallgeschwindigkeit bedeuten. Da nach der Wellengleichung

$$c = \lambda \nu \qquad [12]$$

ist, worin λ Wellenlänge und ν Frequenz bedeuten, und ein Oscillator stets nur mit einer ganzen Zahl von halben oder ganzen Wellenlängen schwingen kann, folgt im einfachsten Falle für $\lambda = 2\,r\,\pi$, worin r Blasenradius bedeutet. Daraus ergibt sich

$$\nu = \frac{\sqrt{E/d}}{2\,r\,\pi} \qquad [13]$$

die Eigenfrequenz der Blasen als Funktion ihrer Größe.

In dem Nomogramm 4 (Abb. 4) sind für eine Reihe von Blasengrößen und Elastizitätsdichte-Verhältnisse diese Frequenzen abzulesen.

Es leuchtet ein, daß eine Blase ihre Schwingungen nur dann wesentlich verstärken wird, wenn sie in ihrer Eigenfrequenz erregt wird. Da alle die in Frage stehenden Versuche bei einer Frequenz von 10000 Herz ausgeführt wurden, kann man leicht übersehen welche Verstimmung Z die Blasen bei verschiedenen Temperaturen gegen die Erregerfrequenz aufweisen. Die Werte sind aus der Tabelle V zu entnehmen.

Tabelle V.

Temperatur	Elastizität	Frequenz	Verstimmung	K
100° C	$9{,}970.10^4$	386,2 kHz	38,62	0,000
90	6,572	258,0	25,80	0,250
80	4,605	121,8	12,18	0,735
70	3,132	66,62	6,662	1,400
60	2,133	32,10	3,210	2,900
50	1,372	14,32	1,432	7,000
40	0,849	7,300	0,730	6,150
30	5,320	3,050	0,305	4,000
20	4,461	1,807	0,1807	2,550

V_1	V_2	$V_{0,5}$	$V_{0,2}$	$V_{0,1}$	$V_{0,05}$
0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
0,0066	0,0067	0,0067	0,0068	0,0068	0,0068
0,0228	0,0225	0,0229	0,0229	0,0230	0,0230
0,1016	0,0967	0,1044	0,1063	0,1069	0,1072
0,4849	0,4080	0,6858	0,8132	0,8740	0,9118
1,1610	0,8800	1,4380	1,7550	1,9220	2,0220
1,0450	0,9950	1,0740	1,0900	1,0960	1,1000
1,0170	1,0000	1,0250	1,0310	1,0330	1,0330

Berechnung des Kavitationsmaximums aus der Eigenfrequenz der Blasen

$$\text{Für } \frac{4\,\vartheta^2}{\pi^2 + \vartheta^2} = 2,\ 1,\ 0{,}5,\ 0{,}2,\ 0{,}1,\ 0{,}05.$$

Da man über die Dämpfung der Blasen a priori nicht informiert ist, wurden zunächst verschiedene Dämpfungsdekremente ausgerechnet und graphisch dargestellt.

Die Dämpfungsschaubilder lassen sich nach folgender Beziehung berechnen

$$V_z = \frac{1}{\sqrt{(1 - z^2)^2 + 4\,\vartheta\,z^2/(\pi^2 + \vartheta^2)}}, \qquad [14]$$

worin z die Verstimmung und ϑ das Dämpfungsdekrement darstellen. Über diese Dämpfungsschaubilder ist im passenden Maßstabe der Gewichtsverlust in Milligrammen Substanz von Magnesiumproben durch Kavitation bei einer Schwingweite von 0,06 mm während einer Dauer von 10 Minuten aufgetragen.

Die Kurven lassen unschwer erkennen, daß der Verlauf der Gewichtsverluste dem Verlauf der Dämpfungsschaubilder symbat ist. Sowohl der für Amplitudenresonanz typische flache Anstieg als auch der steile Abfall wird in den betreffenden Temperaturbereichen richtig wiedergegeben. Es ergibt sich ein errechnetes

Maximum von 43° C gegenüber einem beobachteten Maximum von 47° C. Diese Übereinstimmung ist in Anbetracht der zahlreichen Faktoren, die bei der Rechnung berücksichtigt werden müssen, überraschend gut (Abb. 5).

Es bleibt noch der Einfluß des Druckes zu untersuchen. Hierzu ist zu bemerken, daß Druck die Oberflächenspannung erhöht und den Sättigungsdruck erniedrigt (siehe Schottky „Thermodynamik"). Den Betrag zu berechnen ist nicht ohne besondere Annahmen über den Assoziationszustand des Wassers möglich.

Die Durchrechnung eines Beispieles zeigt, daß schon durch die Erhöhung der Oberflächenspannung um nur 2% und mit einer Erniedrigung des Dampfdruckes um 25% sich das Maximum von 43° C auf 55° C verschiebt. (In dem Diagramm [Abb. 7] sind nochmals die Isothermen für diesen Fall gezeichnet und auch gleichzeitig durch eine gestrichelte Linie angedeutet, welche Bereiche der steilen Äste für die Berechnung der Elastizität der Blasen herangezogen wurden. Hierdurch wird auch angedeutet, daß die Elastizität der heißen Blasen sowie auch ihre Elastizitätsgrenze höher liegt als die der kalten.)

Die Dämpfungsschaubilder lassen wieder den flachen Anstieg (Abb. 6) bei tiefen und den steilen Anstieg bei hohen Temperaturen erkennen. Vor allem aber ist auch die Abstumpfung des Maximums bei erhöhter Temperatur bei den beobachteten Gewichtsverlustkurven zu beobachten. Von einer quantitativen Prüfung dieses speziellen Zusammenhanges wird in Anbetracht der großen Unsicherheiten, die den Rechnungen zugrunde gelegt werden müßten, noch abgesehen.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatze zu den Berechnungen von Smith (5), wonach Oberflächenspannung und Druck die Eigenfrequenz der Blasen erhöhen sollten, während sich hier die Eigenfrequenz der Blasen mit der Temperatur (also abnehmender Oberflächenspannung) erhöht, wie dies auch den Tatsachen entspricht. Nach Smith ergibt sich für die genannte Frequenz von rund 10 Kilohertz eine Blasengröße von 0,3 mm, während hier eine um zwei Zehnerpotenzen geringere Blasengröße (in Übereinstimmung mit mikrokinematographischen Befunden) gefunden wird. Beide Konsequenzen dieser Theorie stehen ferner im Einklang mit den Kurven von Peters und Rightmire.

Auf ähnliche Weise ist auch der Einfluß gelöster Fremdgase auf die Kavitation zu erklären. Es kommt ganz auf die Höhe der Versuchstemperatur an, ob eine Erhöhung oder Erniedrigung zu beobachten ist. Liegt die Versuchstemperatur gerade im Kavitationsmaximum, dann wird jede Veränderung (Erhöhung als auch Erniedrigung) des Gasgehaltes nur eine Erniedrigung der Kavitation herbeiführen, weil die

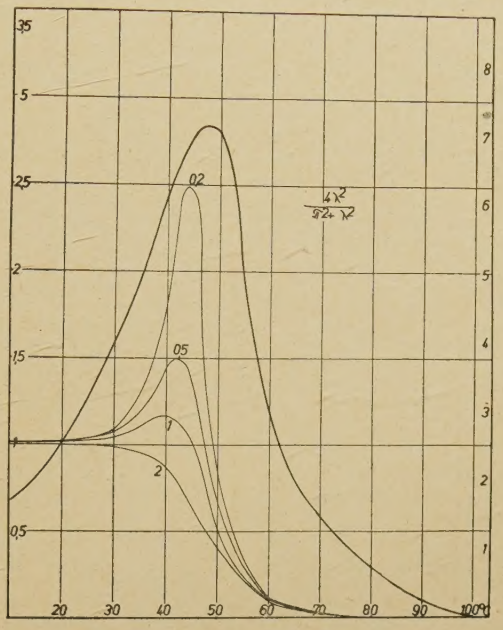


Abb. 5. Dämpfungsschaubilder verglichen mit der Kavitation von Magnesium.

Resonanzlage verstimmt wird. Liegt die Versuchstemperatur aber außerhalb des Maximums, dann kann sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung bewirkt werden, je nach dem ob

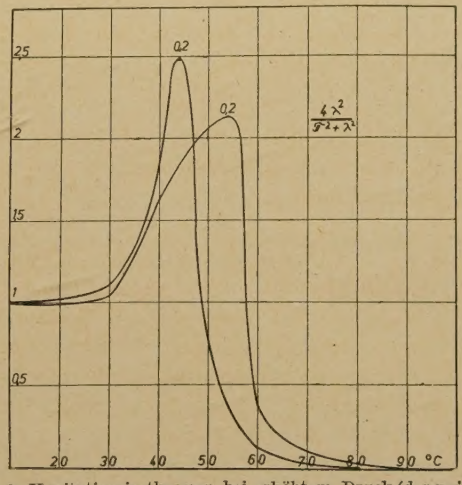


Abb. 6. Kavitationsisothermen bei erhöhtem Druck (der zwischen der gestrichelten Linie liegende geradlinige Ast wurde zur Berechnung der Elastizität verwendet).

man sich gerade diesseits oder jenseits des Maximums befindet und der Gasgehalt die Frequenz erhöht oder erniedrigt.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern inwieweit der zu kavitierende Werkstoff von Einfluß

auf den Verschleiß sein kann. Auch hier kommt man zwanglos zu brauchbaren Ergebnissen mit der Vorstellung, daß die Übertragung der Schwingungsenergie der Blasen auf das Gefüge des Werkstoffes dann am günstigsten ist, wenn auch zwischen der Eigenfrequenz des Werkstoffgefüges und der nun erregenden Frequenz der schwingenden Blasen Resonanz besteht. Es

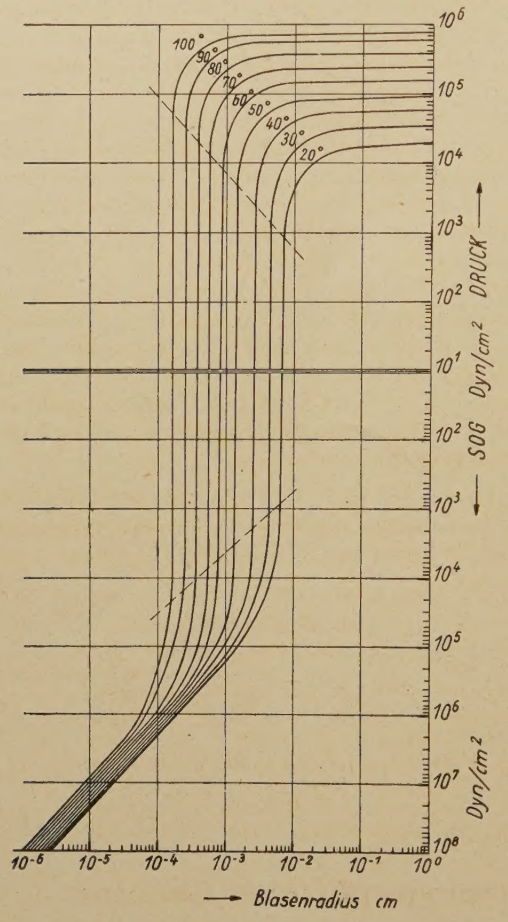


Abb. 7. Verschiebung des Kavitationsmaximums und Abstumpfung desselben mit dem Druck.

leuchtet ein, daß die Körnung der Metalle dann eine entscheidende Rolle spielt. Man kann zur Abschätzung der Eigenfrequenzen formal die gleiche Beziehung 11 ansetzen, woraus sich nach einigen Umformungen für die Frequenz ergibt:

$$\nu = \sqrt{2\omega/m}, \qquad [15]$$

worin ω Oberflächenspannung (bei Wasser Grenzflächenspannung) und m die Masse des schwingenden Gefügeteilchens ist. Die Beziehung läßt erkennen, daß die Frequenzen umso niedriger liegen, je geringer die Oberflächenspannung und je größer die Masse der schwingenden Einheit, also je gröber das Korn ist.

Eine tabellarische Übersicht ergibt die folgende kleine Tabelle VI.

Tabelle VI.

Grenzflächenspannung Dyn/cm	Masse der schwingenden Gefügeteilchen in mg						
	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00
1600	17,9	12,6	8,00	5,66	4,00	2,53	1,79
1400	16,7	11,8	7,48	5,29	3,74	2,36	1,67
1200	15,5	11,0	6,93	4,90	3,46	2,19	1,55
1000	14,1	10,0	6,32	4,47	3,16	2,00	1,41
800	12,6	8,94	5,66	4,00	2,83	1,77	1,26
600	10,1	7,75	4,80	3,46	2,45	1,55	1,01
400	8,94	6,32	4,00	2,83	2,00	1,26	0,89

Frequenzen in Kilohertz.

Es ist zu erkennen, daß die gröberen Gefüge in den Bereich der Eigenfrequenzen der Blasen kommen und daher auch leichter kavitiert werden als die feinen Körnungen. Es leuchtet auch ein, weshalb harte Metalle mit höherer Oberflächenspannung kavitationsfester sind als weiche mit kleinerer Oberflächenspannung.

Am widerstandsfähigsten sind leichte Hartmetalle und am angreifbarsten sind schwere Weichmetalle.

Auch der Sinn der Inkubationsdauer wird einigermaßen verständlich, da die Oberfläche mitunter hinsichtlich des Gefüges sehr verschieden sein kann von dem Inneren der Substanz. Insbesondere bei Polituren können dünne feinkörnige, durch Streckvorgänge gehärtete sog. „Beilby"-Schichten entstehen, die nur noch verwaschene Röntgeninterferenzen zeigen und daher keine ausgesprochene Eigenfrequenz haben und somit stark dämpfend wirken auf die Erregerfrequenz.

Ein dauernder Schutz ist aber hierdurch wohl kaum möglich, da diese Schichten in der Regel sehr dünn sind und daher nur eine kurze Lebensdauer haben. Diese Zeit entspricht dann der Inkubationsdauer.

Praktisch hat sich etwa folgende Reihenfolge ergeben:

Rotguß
Molybdänstahlguß
Zinnbronze
Sondermessing
Aluminiumbronze
Stahlguß (45 g/mm²)
Siemens-Martinstahl
Sinoxydguß
2% iger Nickelstahl

mit abnehmender Kavitationsfestigkeit.

Erstaunlich ist die hohe Festigkeit des Rotgusses und die geringe Festigkeit des sonst so

guten Nickelstahles, von dem wir wissen, daß er ziemlich grobkörnig ist.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Aussichten bestehen, um Kavitation zu verringern, gegebenenfalls zu verhindern.

Die Natur scheint dieses Problem gelöst zu haben, denn auch in der Fauna kommen rasch bewegte Objekte vor, bei denen die Voraussetzung zu einer Kavitation prinzipiell gegeben sind, ohne daß eine solche tatsächlich beobachtet wird. Es sind dies die Fische, die mit einem zähflüssigen Schleim umgeben sind.

Es müßte möglich sein, Metalle vor Kavitation dadurch zu schützen, daß man sie mit Überzügen versieht, die zwar mit den schwingenden Blasen in Resonanz sind, aber eine so starke Dämpfung aufweisen, daß sie die ganze Schwingungsenergie amortisieren, bevor sie noch zum Werkstoff gelangt. Das sind schlüpfrige Stoffe, deren Relaxationsdauer von der Größenordnung der Schwingungsdauer der Blasen ist 10^{-4} sec. Mit solchen Stoffen sind auch die Schuppen der Schleimfische überzogen. Stimmen die Geschwindigkeitsgefälle mit dieser Eigenschwingungszahl überein, dann nimmt die Viskosität um mehrere Zehnerpotenzen ab (Strukturviskosität), das entspricht einer starken Viskositätsänderung bei fast der gleichen Temperatur oder einem sehr großen Dämpfungsdekrement $T\,d\ln\eta/dT$. Ein solcher Schleim kann also von den schwingenden Blasen bestenfalls durchgeknetet werden, aber niemals „abbröckeln". Wegen der Kürze der Relaxationsdauer (1/10000 sec) nimmt dieser Schleim in derselben kurzen Zeit nach dem Verschwinden der schwingenden Blasen seine hohe Viskosität der Ruhe wieder an. Die Blasen aber verlieren wegen des hohen Dämpfungsdekrementes fast augenblicklich ihre ganze Schwingungsenergie, wodurch der Schuppenpanzer vor Kavitation geschützt wird.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der Kavitationsvorgang im wesentlichen ein Schwingungsvorgang ist, bei dem das Maximum der Kavitation stets dann eintritt, wenn Resonanz zwischen der Erregungsfrequenz und der Eigenfrequenz der schwingenden Blasen bzw. der Körnung des Werkstoffgefüges herrscht. Das Auftreten eines Kavitationsmaximums kann dem Sinne nach vorausgesagt und dem Betrage nach berechnet werden. Dieses Kavitationsmaximum verschiebt sich mit steigendem Außendruck in höhere Temperaturbereiche und verschwindet, wenn der Sättigungsdruck gleich dem Außendruck wird (Siedepunkt). Es wird gezeigt, warum feinkörnige amorphe Oberflächen (sog. Beilby-Schichten) kavitationsfest sind und eine Inkubationszeit bedingen, und wie sich in der Natur die Schleimfische durch einen kolloiden Überzug strukturviskoser Massen von geeigneter Relaxationsdauer vor Kavitation schützen.

Herrn Dr. phil. H. Flaschka und Frl. H. Völker danke ich für die Mitarbeit bei der Berechnung der Kavitationsisothermen und Isochoren.

Schrifttum.

1. B. Eck, Technische Strömungslehre (Berlin 1944), S. 243.
2, 3, 4, 5, 6. H. Novotny, Werkstoffzerstörung durch Kavitation, S. 6, 7, 20, 32, 38, 42, 43, 47, 50, 71, 74.
7. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II (Leipzig 1944), 2. S. 1172.
8. H. Umstätter, Koll.-Z. **90**, 178 (1940).
9. H. Umstätter, Koll.-Beih. **37**, 288 (1933).

Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine

II. Teil*

Von Hans Ammann-Braß, Fribourg (Schweiz)

Mit 10 Tafeln

(Eingegangen am 27. Febr. 1948.)

B. Abweichungen von der Standard-Prüfung.

Die Voraussetzungen für die Standard-Prüfung sind an Hand zahlreicher Orientierungsversuche, in Anlehnung an die Hemmungskörperprüfung Steigmanns, ausgewählt worden. Die der Emulsionsvorschrift zugrunde liegenden Konstanten sind bisher nicht begründet worden. Die Standard-Prüfung bedient sich solcher Voraussetzungen, die innerhalb des Meßbereiches zu stark differenzierten Kurvenbildern führen.

Es schien wünschenswert, einen bekannten Gelatinetyp (W 2415) bei Abweichung von der normalen Standard-Prüfung zu untersuchen, um den Einfluß der einzelnen Emulsionskonstanten auf die Reifung kennen zu lernen.

0. Standard-Prüfung.

Als Ausgangsbasis für die nachfolgenden Varianten sollen die Emulsionskonstanten der Standard-Prüfung kurz wiederholt werden:

* Fortsetzung und Schluß aus Kolloid-Z. **110**, H. 2, 105 (1948).

Emulsions-Ansatz	150 cm³
Temp. Wasserbad	77° ± 0,5° C
Misch- und Reifungstechnik:	
Rascher Einguß von II in I	I = 130 cm³, II = 20 cm³
Reifungsdauer	1—32 Min.
Es sind enthalten	im Liter Emulsion
Gelatine	a g
NaCl, $CdCl_2$	47,2 milliaeq.
$AgNO_3$	13,3 milliaeq.
Chloridüberschuß	33,9 milliaeq.
Es ist $a = 5$, 10 usw.	100.

1. Änderung der Misch- und Reifungstemperatur. — Gelatine W 2415 (Tafel 6).

Die für die Standard-Prüfung gewählte Wasserbadtemperatur von 77° C hat eine Reifungsgeschwindigkeit der Prüfemulsionen zur Folge, welche die physikalische Reifung im Verlauf von etwa 30—120 Minuten zu Ende führen läßt. Die Überwachung der Reifung von 1—32 Minuten genügte in fast allen Fällen, um Gelatinen ausreichend zu charakterisieren.

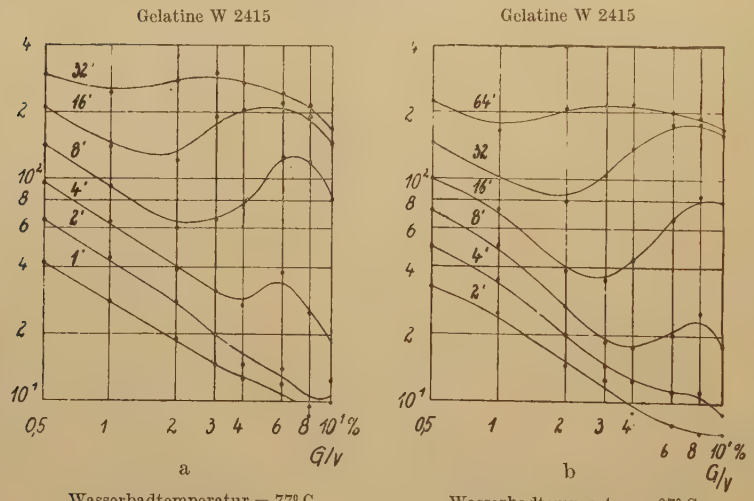
Um den Einfluß der Temperatur auf den Misch- und Reifungsprozeß kennen zu lernen, wurde die Gelatine W 2415 unter sonst unveränderten Voraussetzungen bei der Wasserbadtemperatur 67° C gefällt und gereift. Die Trübungskurven wurden mit dem Photozellen-Trübungsmesser registriert. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Standard-Prüfung (77° C) und der modifizierten Prüfung (67° C) zeigen im wesentlichen eine Übereinstimmung hinsichtlich der Form der Kurvenbilder. Der Vergleich zeigt außerdem, daß für 0,5% Gelatine die gleiche Trübung erreicht wird nach 4 Minuten bei 77° C und 16 Minuten bei 67° C, ebenso nach 8 Minuten bei 77° C und 32 Minuten bei 67° C. Für 2% Gelatine: nach 2 Minuten bei 77° C und 8 Minuten bei 67° C, ebenso nach 4 Minuten bei 77° C und 16 Minuten bei 67° C.

Anders dagegen wird das Verhältnis für 10% Gelatine, wo 4 Minuten bei 77° C und 8 Minuten bei 67° C bzw. 8 Minuten bei 77° C und 16 Minuten bei 67° C entsprechen.

Für 0,5 und 2% Gelatine wird dieselbe Trübung also bei 67° C gegenüber 77° C in der vierfachen, für 10% Gelatine schon in der doppelten Zeit erreicht.

Tafel VI

Abweichungen von der Standardprüfung
Änderung der Misch- und Reifungstemperatur — Gelatine W 2415



Wasserbadtemperatur = 77° C (Standardprüfung)

Wasserbadtemperatur = 67° C

2. Austausch der Kationen bzw. Anionen in der zur Prüfung verwendeten Chloridstammlösung. — Gelatine W 2415 (Tafel 7).

Die Standard-Prüfung schreibt für die Chloridstammlösung ein Verhältnis von Natriumchlorid zu Cadmiumchlorid von 5,45 : 1 Aequivalent vor. Dieses Verhältnis hat sich zur Unterscheidung verschiedener Gelatinen als nützlich erwiesen. Weder der Ersatz dieses Gemisches durch eine aequivalente Menge von reinem Natriumchlorid noch der durch reines Cadmiumchlorid haben sich zur Untersuchung geeignet. Wie die Vergleiche zeigen, wirkt reines Natriumchlorid bei der Emulsionsherstellung beschleunigend auf die physikalische Reifung, ohne Bildung der für die sensibilisatorenhaltigen Gelatinen charakteristischen Deformation der Kurven. In Anwesenheit von reinem Natriumchlorid verläuft die Reifung bei 77° C für die Messung zu rasch. Reines Cadmiumchlorid dagegen zeigt das typische Trübungsminimum aktiver Gelatinen, aber die Reifung wird bei höheren Gelatinekonzentrationen gegenüber der Standard-Prüfung stark verzögert.

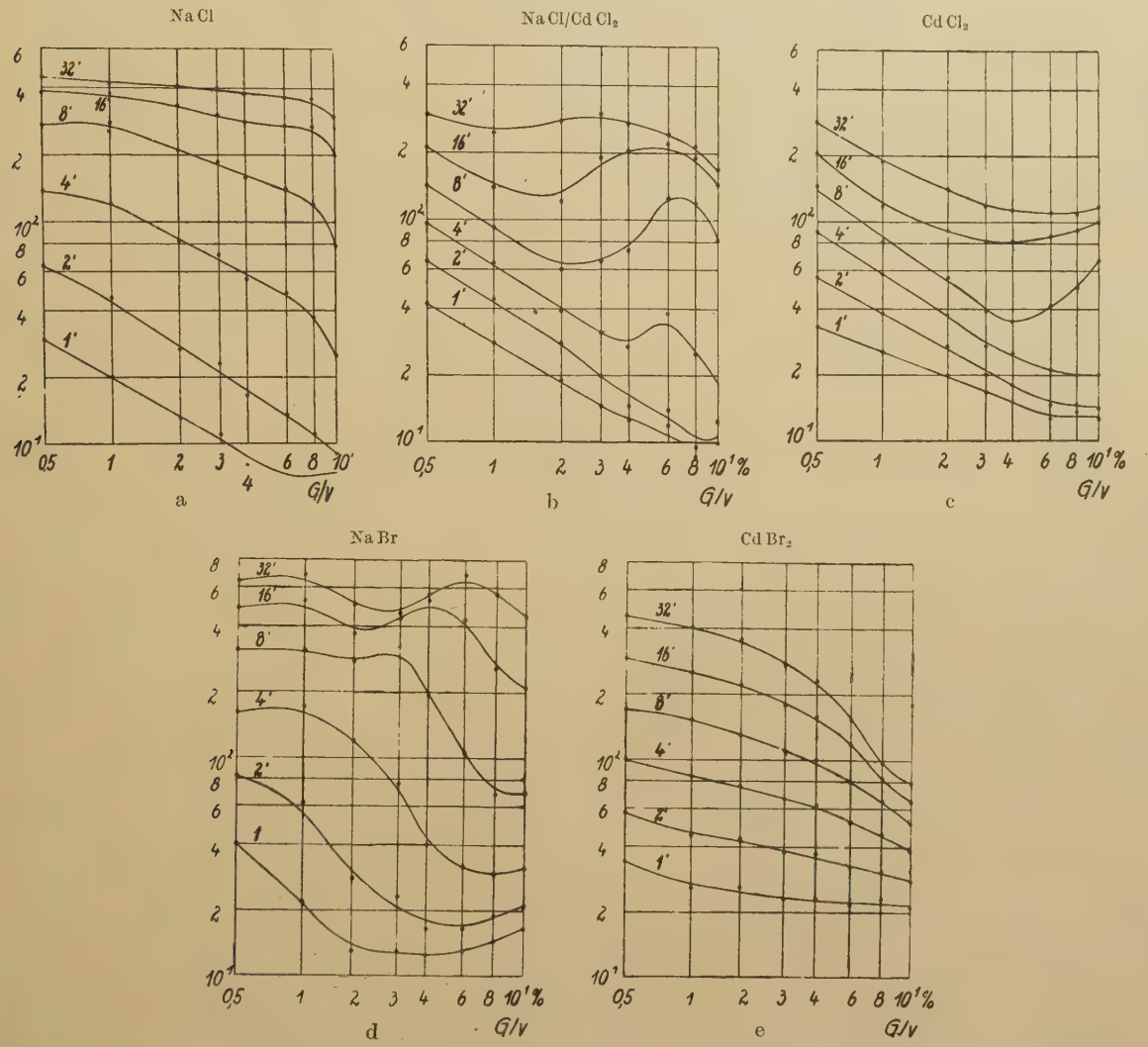
Das in der Standardformel gewählte Verhältnis von Natrium zu Cadmium reguliert die Reifungsgeschwindigkeit im gewünschten Maße und führt außerdem zu einem besonders prägnanten Kurvenbild.

Diesen Messungen mit dem Photozellen-Prüfungsmesser gingen Untersuchungen gleicher Art mit dem Zeiß-Nephelometer voraus. Letztere ergaben in Ergänzung der vorliegenden

Tafel VII

Abweichungen von der Standardprüfung

Austausch der Kationen bzw. Anionen in der zur Prüfung verwendeten Chloridstammlösung — Gelatine W 2415



Kurven, daß unter sonst übereinstimmenden Bedingungen der Kurvenverlauf für 5—30 Minuten Reifung bei Anwendung von reinem Natriumchlorid derselbe ist, wie für reines Ammoniumchlorid und reines Lithiumchlorid.

In Fortsetzung der Versuche mit dem Photozellen-Prüfungsmesser wurde das zur Emulsionsbereitung verwendete wasserlösliche Chlorid auch durch aequivalente Mengen Natriumbromid bzw. Cadmiumbromid ersetzt. Obschon das Kurvenbild für Natriumbromid von demjenigen des reinen Natriumchlorides abweicht, kann doch eine gewisse Ähnlichkeit zwischen beiden nicht übersehen werden. Besonders überraschend ist das Kurvenbild für Cadmiumbromid, das in seiner Gleichmäßigkeit an die Kurvenbilder inerter Gelatinen in der Standard-Prüfung erinnert.

Der Einfluß der Kationen und Anionen auf die physikalische Reifung wurde in allen Fällen mit der Gelatine W 2415 untersucht.

3. Änderung des Chloridüberschusses. Gelatine W 2415.

Der Halogenidüberschuß in der photographischen Emulsion beeinflußt den Reifungsprozeß maßgeblich, da er mit der Löslichkeit des Silberhalogenides in engem Zusammenhang steht. Höchstempfindliche Emulsionen setzen einen ausreichenden Überschuß während der ersten Reifung voraus.

Es ist in der Literatur vielfach üblich, den Halogenidüberschuß in Prozenten, bezogen auf 100 Aequivalente Silberhalogenid, anzugeben. Diese Angaben sind zwar nicht unrichtig, erfassen jedoch nicht das für die Reifung entscheidende Moment. Maßgebend für den Reifungsprozeß ist, bei im übrigen konstanten Voraussetzungen, ausschließlich die Konzentration des im Überschuß anwesenden Halogenides. Soll die Angabe des Überschusses in Prozenten — bezogen auf Silberhalogenid — beibehalten werden, so dürfen die zur Berechnung der Halogenidkonzentration notwendigen Angaben der AgCl-Menge und des Emulsionsvolumens nicht fehlen.

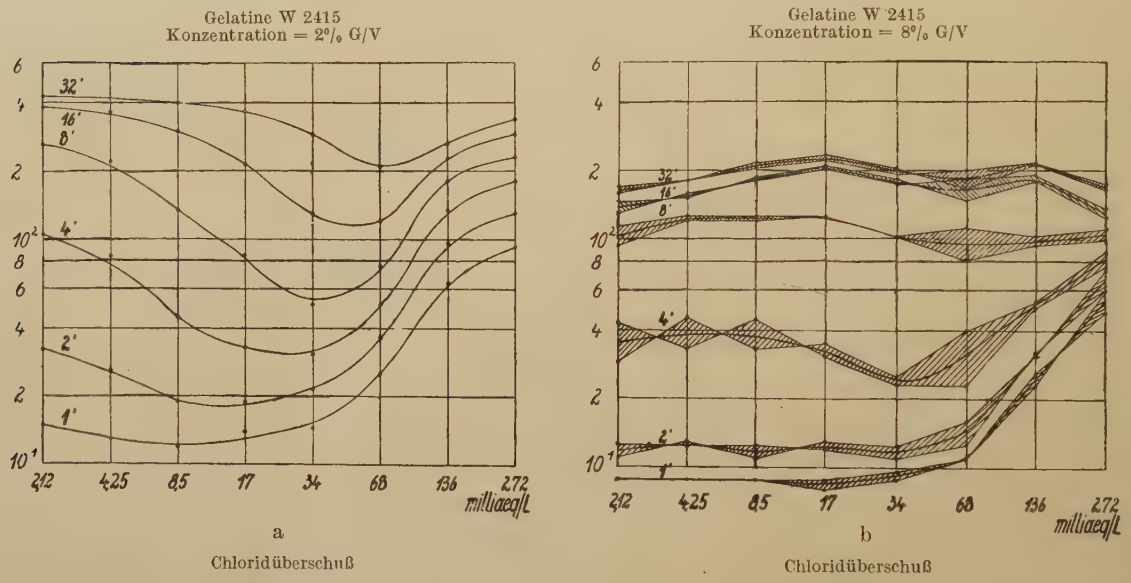
In der Literatur über die photographische Emulsionstechnik ist auch die Ansicht verbreitet, daß die Löslichkeit des Silberhalogenides mit zunehmendem Halogenidüberschuß ebenfalls zunehme. Diese Auffassung trifft nur beschränkt zu. Ausgehend von der Löslichkeit des Silberhalogenides in reinem Wasser, nimmt diese bei kleinen Überschüssen zunächst ab, um nach Erreichen eines Löslichkeitsminimums mit weiter zunehmendem Überschuß rasch anzusteigen. Das Löslichkeitsminimum von AgCl liegt (in gelatinefreier Lösung) nach Pinkus und Mitarbeitern (12) bei einem Überschuß von ca. 3 milliaeq NaCl/L.

Der Einfluß des Chloridüberschusses auf die physikalische Reifung wurde nach 2 Richtungen untersucht. Einerseits wurde die Trübung bei gegebenem Chloridüberschuß in Abhängigkeit von der Gelatinekonzentration und der Reifungsdauer gemessen. Andererseits wurde die Trübung bei gegebener Gelatinekonzentration in Abhängigkeit vom Chloridüberschuß und der Reifungsdauer kontrolliert. Die Untersuchungen wurden im ersten Fall für die Reifungszeiten 5, 10, 15 und 30 Minuten durchgeführt. Die Ausmessung erfolgte im Zeiß-Nephelometer. Im zweiten Fall wurde die Reifung von 1 bis 32 Minuten durchgeführt, die Ausmessung der Trübungen erfolgte diesmal im Photozellen-Trübungsmesser. Die Anwendung der verschiedenen Meßgeräte zur Trübungsmessung verbietet einen direkten Vergleich der beiden Versuchsreihen.

Tafel VIII

Abweichungen von der Standard-Prüfung

Die Abhängigkeit der Trübung vom Chloridüberschuß und der Reifungsdauer bei gegebener Gelatinekonzentration



In diesen Untersuchungen wurden, mit Ausnahme des Chloridüberschusses, alle Voraussetzungen der Standard-Prüfung (vgl. S. 162) beibehalten.

Das Ansatzschema für die Prüfemulsion nimmt daher folgende Form an:

Emulsions-Ansatz	150 cm³
Temp. Wasserbad	77° ± 0,5° C
Misch- und Reifungstechnik:	
Rascher Einguß von II in I	I = 130 cm³ II = 20 cm³
Reifungsdauer	1—32 Min.

Es sind enthalten	im Liter Emulsion
Gelatine	a g
$NaCl$, $CdCl_2$	(13,3+b) milliaeq.
$AgNO_3$	13,3 „

Chloridüberschuß	b milliaeq.
Es ist $a = 5$, 10 usw.	100
und $b = 2$, 12 usw.	272

Die Abhängigkeit der Trübung von der Gelatinekonzentration und der Reifungsdauer bei gegebenem Chloridüberschuß.

Die Untersuchungen mit der Gelatine W 2415 zeigten, daß bei kleinen Chloridüberschüssen (5—10 milliaeq/L) die Trübungskurven zwischen 5 und 30 Minuten Reifung annähernd parallel verlaufen. Für Überschüsse zwischen 20 bis 70 milliaeq/L zeigen die Kurvenscharen das von der Standard-Prüfung der Gelatine W 2415 her gewohnte Bild (bei 20 und 70 milliaeq/L verflacht, bei 34 milliaeq/L mit kräftiger Differenzierung). Für den Chloridüberschuß 150 milliaeq/L wird weitgehend paralleler Verlauf der Trübungskurven zwischen 5 und 30 Minuten Reifungsdauer festgestellt.

Die Abhängigkeit der Trübung vom Chloridüberschuß und der Reifungsdauer bei gegebener Gelatinekonzentration (Tafel 8).

Besonders aufschlußreich ist die Darstellung der physikalischen Reifung bei gegebener Gelatinekonzentration (Gelatine W 2415) in Abhängigkeit vom Chloridüberschuß und der Reifungsdauer. Die beiliegenden Figuren zeigen die Ergebnisse für die Gelatinekonzentration 2% und 8%.

Bei der Konzentration 2% und einem Chloridüberschuß von 2,12 milliaeq/L wächst die Trübung auffallend rasch an. Dagegen nimmt die Trübung bei 136 bzw. 272 milliaeq/L nur langsam zu. Die Kurven für die verschiedenen Reifungszeiten zeigen ausgeprägte Trübungsminima. Verbindet man die tiefsten Punkte der Kurven miteinander, so stellt die Verbindungslinie eine Gerade dar. Das Kurvenbild erklärt in anschaulicher Weise den Einfluß des Chloridüberschusses auf den Verlauf der physikalischen Reifung.

Bei der Gelatinekonzentration 8% ist die Abhängigkeit vom Chloridüberschuß zwischen 2,12 und 68 milliaeq/L verhältnismäßig wenig ausgeprägt. Zwischen 68 und 272 milliaeq/L nimmt die Abhängigkeit vom Chloridüberschuß rasch zu. Das Kurvenbild zeigt das Ergebnis zweier vollständiger Meßreihen und deutet durch Schraffierung die Unterschiede der erhaltenen Meßwerte an. Die Figur beweist, daß trotz erheblicher Abweichungen einzelner Werte der Zusammenhang zwischen Trübung und Chloridüberschuß nicht verloren geht. Umfassende Meßreihen gestatten, Ungenauigkeiten einzelner Meßwerte durch Interpolieren zu korrigieren.

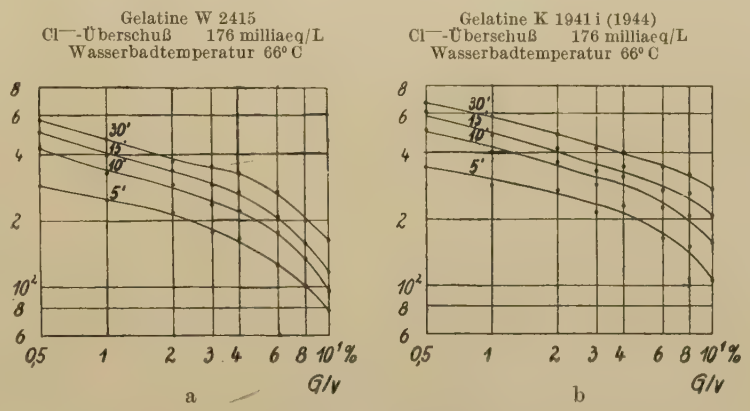
Vergleich der Gelatinen W 2415 und K 1941i bei 176 milliaeq. Cl⁻-Überschuß /L und der Temperatur 66° C (Tafel 9).

Die Kurvenbilder der Gelatinen W 2415 und K 1941i zeigen, unter den Voraussetzungen der Standard-Prüfung, die an früherer Stelle beschriebenen charakteristischen Unterschiede. Es wurde versucht, die beiden Gelatinen bei einem Chloridüberschuß von 176 milliaeq/L (statt 34 milliaeq/L) zu prüfen. Zum Ausgleich der durch den erhöhten Überschuß beschleunigten Reifung wurde die Temperatur herabgesetzt. Die Wasserbadtemperatur betrug 66° C gegenüber 77° C bei der Standard-Prüfung. Die Meßergebnisse (mit Zeiß-Nephelometer, Konzentration der Meßlösungen 1/200) lassen deutlich erkennen, daß trotz der großen Verschiedenheit der Kurvenbilder im Falle der Standard-Prüfung, die Trübungskurven unter den neuen Bedingungen eine überraschende Ähnlichkeit aufweisen.

Tafel IX

Abweichungen von der Standard-Prüfung

Vergleich der Gelatinen W 2415 und K 1941i bei 176 milliaeq. Cl⁻-Überschuß/L und der Temperatur 66° C

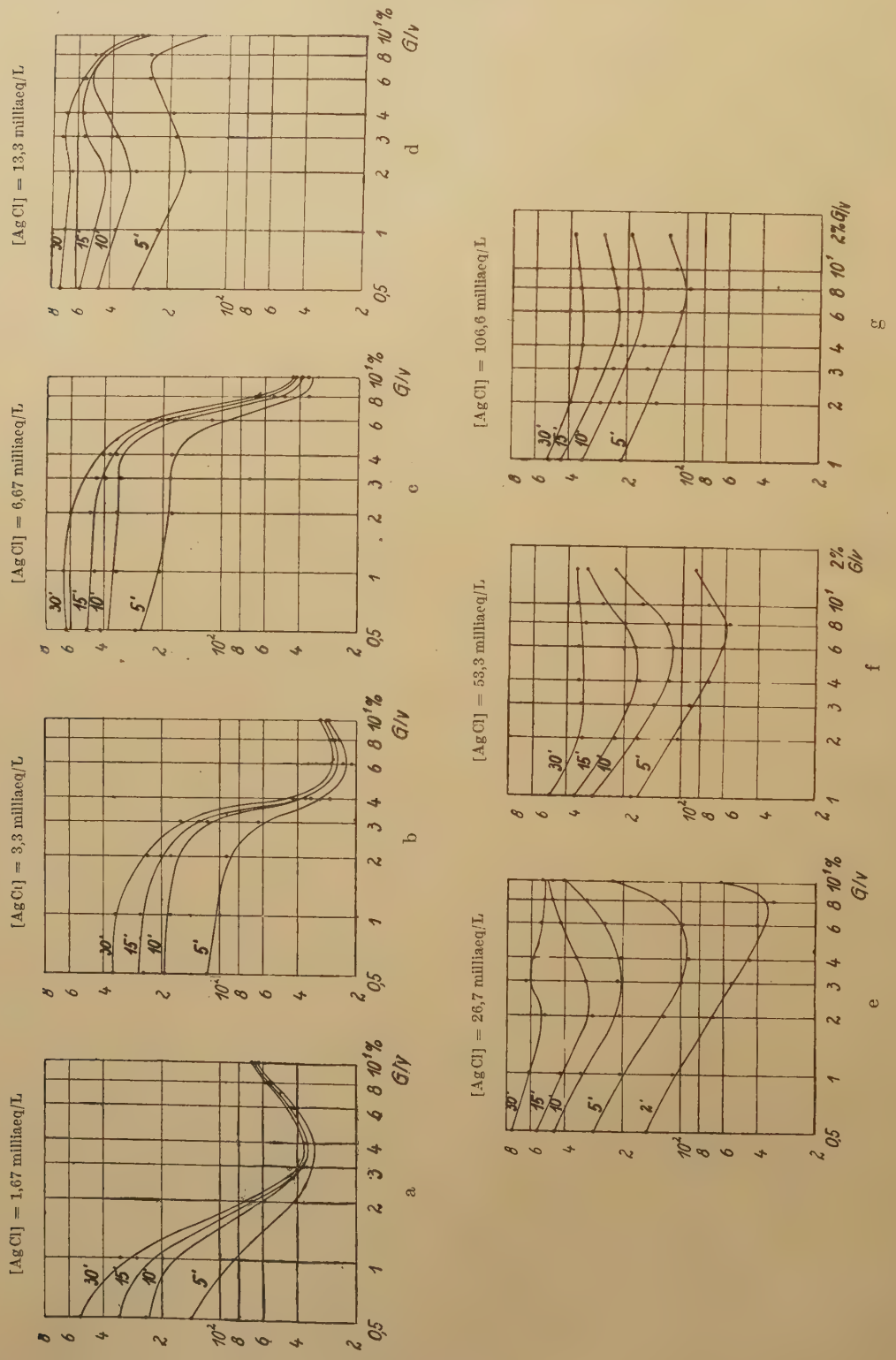


4. Änderung der AgCl-Konzentration-Gelatine W 2415 (Tafel 10).

Werden in der Standard-Prüfung mit Ausnahme der Silberchloridkonzentration

Tafel X

Abweichungen von der Standard-Prüfung
Änderung der AgCl-Konzentration — Gelatine W 2415



und des Verhältnisses der Volumina der reagierenden Teillösungen I und II*) wiederum alle Voraussetzungen beibehalten, so läßt sich der Einfluß der AgCl-Konzentration auf die Trübung veranschaulichen.

Das Ansatz-Schema für die Prüfemulsionen hat die Form:

Emulsions-Ansatz		150 cm³
Temp. Wasserbad		77° ± 0,5° C
Misch- und Reifungstechnik:		
Rascher Einguß von II in I	I = 110 cm³(!)	
	II = 40 cm³(!)	
Reifungsdauer		1—32 Min.
Es sind enthalten		im Liter Emulsion
Gelatine		a g
NaCl, $CdCl_2$		(33,9+b) milliaeq.
$AgNO_3$		b „
Chloridüberschuß		33,9 milliaeq.
Es ist a = 5, 10 usw.		100
b = 1, 67 usw.		106,6.

Es wurde die Trübung in Abhängigkeit von der Gelatinekonzentration und der Reifungsdauer in 7 Fällen gemessen, die sich hinsichtlich der Silberchloridkonzentration in der Prüfemulsion unterscheiden. Der Trübungsverlauf wurde für die Reifungsdauer von 5—30 Minuten verfolgt. Zur Trübungsmessung fand das Zeiß-Nephelometer Verwendung. Damit in der Trübungsmessung die Dispersität des Silberchlorides zum Ausdruck kommt, mußte die Verdünnung der Prüfemulsionen stets so vorgenommen werden, daß sich alle Meßwerte auf dieselbe Silberchloridkonzentration beziehen. Als Grundlage wurde die Konzentration 1/200 für AgCl = 13,3 milliaeq/L in der Prüfemulsion gewählt.

Die Vergleiche der Kurvenbilder für die AgCl-Konzentrationen 1,67 usw. .. 106,6 milliaeq/L ergeben eine regelmäßige und charakteristische Änderung des Kurvenverlaufes. Wird berücksichtigt, daß bei kleinen Werten für AgCl infolge höherer Gelatinekonzentration in den trüben Meßlösungen eine Korrektur für die Eigentrübung der Gelatine vorgenommen werden muß, so fallen die Unterschiede in den Kurvenbildern noch wirkungsvoller aus.

Für die AgCl-Konzentration 1,67 milliaeq/L wird ein steiler Abfall der Trübungskurven nach höheren Gelatinekonzentrationen festgestellt. Nach Abzug der Eigentrübung fällt der Wiederanstieg der Trübung für 4—10% Gelatinekonzentration fort.

Für die AgCl-Konzentration 3,3 milliaeq/L ist wiederum der steile Abfall der Trübungskurven von kleineren nach größeren Gelatinekonzentrationen charakteristisch. Das Minimum der Trübung verschiebt sich gegenüber dem Kurvenbild für kleinere AgCl-Konzentration von links nach rechts.

Das Minimum der Trübung rechtsseitig des steilen Kurvenabfalles liegt für die AgCl-Konzentration 13,3—106,6 milliaeq/L bereits außerhalb des erfaßten Meßbereiches. Dafür zeigt die linksseitig des steilen Trübungsabfalles liegende Kurvenpartie bei größerer Silberchloridkonzentration eine zunehmende Differenzierung bis etwa 26,7 milliaeq AgCl/L. Mit weiterer Erhöhung der AgCl-Konzentration verflacht die links vom Trübungsabfall gelegene Kurvenpartie wieder zusehends.

Das Trübungsminimum wird in der Richtung von den kleineren nach den größeren Gelatinekonzentrationen für AgCl = 1,67 milliaeq/L bei etwa 3% Gelatine erreicht. Für AgCl = 3,3 milliaeq/L wird es bei etwa 6% Gelatine, für AgCl = 6,67 milliaeq/L (schätzungsweise) bei etwa 12% Gelatine erreicht. Das Trübungsminimum für AgCl = 13,3 milliaeq/L liegt, wie bereits erwähnt, außerhalb des Meßbereiches.

Ob die auffallende Änderung der Kurvenbilder für die verschiedenen Silberchloridkonzentrationen mit der Bildung von Silbergelatinatkomplexen in Zusammenhang zu bringen ist, soll dahingestellt bleiben.

Werden die eben betrachteten Kurvenbilder mit denjenigen der Standard-Prüfung verglichen, so erinnert das Kurvenbild für AgCl = 1,67 milliaeq/L stark an dasjenige von X „J 6", während das Kurvenbild für AgCl = 106,6 milliaeq/L sich sichtlich den Kurvenbildern von inerten Gelatinen nähert, ohne deren typische Form bereits erreicht zu haben.

Die Ähnlichkeit der Trübungskurven, die mit verschiedenen Gelatinen und unter ganz verschiedenen Voraussetzungen zustande gekommen sind, kann nicht überraschen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß verschiedene Gelatinen bei optimaler Anwendung zu übereinstimmenden Resultaten führen können.

C. Wirkung von Gelatinezusätzen.

Photographische Gelatinen sind gekennzeichnet durch die Anwesenheit von gewissen Verunreinigungen, die den Emulsionsprozeß beeinflussen. Als Verunreinigungen kommen solche

*) In der Standard-Prüfung betragen die Volumina der Teillösungen I und II 130 bzw. 20 cm³, das Gesamtvolumen der Emulsion nach beendeter Mischung 150 cm³. In den vorliegenden Versuchsreihen zum Studium des Einflusses der AgCl-Konzentration auf die Trübung wurde das Verhältnis der Volumina I und II aus emulsionstechnischen Gründen 110 cm³ bzw. 40 cm³ gewählt. Das Gesamtvolumen ist wiederum 150 cm³. Mit der Änderung des Verhältnisses der Teilvolumina I bzw. II wird an den Konzentrationsverhältnissen in der fertigen Prüfemulsion nichts geändert.

in Frage, die die Reifung beschleunigen (Reifungskörper oder Sensibilisatoren) und solche, welche die Reifung verzögern (Hemmungskörper). Die nach Steigmann benannten gradationsgebenden und desensibilisierenden Körper sollen — da ihre Wirkungsweise wenig bekannt ist — in der Betrachtung beiseite gelassen werden.

Die Standard-Prüfung hat gezeigt, wie die Verschiedenheit photographischer Gelatinen in ihren Kurvenbildern zum Ausdruck kommt.

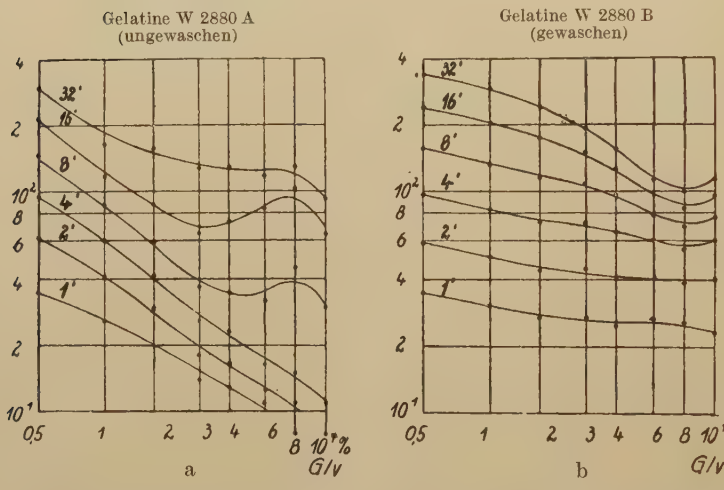
1. Inertisation durch Waschen der Gelatine (Tafel 11).

Es ist bekannt, daß durch Waschen von Gelatine die sensibilisierenden Bestandteile entfernt werden und dadurch inaktive Gelatinen entstehen (13).

Tafel XI

Wirkung von Gelatinezusätzen

Inertisation durch Waschen der Gelatine



Es war zu erwarten, daß der Einfluß des Waschprozesses auf den Charakter der Gelatine in der Standard-Prüfung ebenfalls zum Ausdruck kommt. Der Versuch wurde mit der Gelatine W 2880 ausgeführt. W 2880 A u. B sind Gelatinen von Winterthur. Ungewaschen (A) zeigt ein Kurvenbild, das einer mittelsensibilisierten Gelatine von ebenfalls mittlerem Hemmungsgrad entspricht. Auch die Jodazidreaktion von Feigl zeigt mittleren (bis hohen) Sensibilisatorengehalt. Nach dem Waschen (B) der Gelatine führt die Standard-Prüfung zu einem gänzlich neuen Kurvenbild, das auf den Charakter einer inerten Gelatine hinweist. Die Prüfung der gewaschenen Gelatine auf ihren Gehalt an labilem Schwefel ergab die Intensität der Reaktion 1,5 (gegenüber 3,5 vor dem Waschen). Der labile Schwefel dürfte mengenmäßig etwa demjenigen in der „fast inerten" Gelatine K 1941 i, entsprechen. Die Feiglsche Probe beweist, daß beim Waschen noch nicht alle Reifungskörper entfernt wurden.

Die Jodazidreaktion nach Feigl.

Die Jodazidreaktion von Feigl hat sich zur orientierungsweisen Feststellung des Reifungskörpergehaltes photographischer Gelatinen bewährt.

Auf der nächsten Seite (vgl. S. 169) findet sich eine Aufstellung von 31 Gelatinen, die nach abnehmendem Gehalt an labilem Schwefel angeordnet sind. Sämtliche nach der Standard-Prüfung gewonnenen Kurvenbilder mit ausgeprägten Mimina gehören dem oberen Teil der Tabelle an. Alle inerten Gelatinen bzw. fast inerten Gelatinen (R 9120, DGF 7100 S, DGF 6780, N 1195 und K 1941 i) finden sich am unteren Ende der Tabelle.

Es bedeuten:

Bezeichnung:	Gelatine:
W	Winterthur
DGF	Deutsche Gelatinefabriken, (Schweinfurt)
N	Nelson, Dale
R	Rousselot
K	Koepff
H	Hasselt & Vilvorde
D	Delft

Es wurde im folgenden durch dosierte Zugabe von Ammoniumthiosulfat bzw. Thiosinamin zu einer inerten Gelatine (N 1195) die Reaktionsintensität bestimmt, die jedem Zusatz entspricht. Es hat sich gezeigt, daß der Sensibilisatorengehalt photographischer Gelatinen zwischen 0 und etwa 40 g Ammoniumthiosulfat bzw. Thiosinamin pro 100 kg Gelatine liegt. Diese Zahlen stimmen, hinsichtlich des Ammoniumthiosulfates, größenordnungsmäßig mit den von Steigmann gemachten Angaben überein (14).

Setzt man die Intensität der Reaktion für 40 g Ammoniumthiosulfat bzw. Thiosinamin je 100 kg gleich 5, so liegen die Werte für geringere Sensibilisatorenmengen zwischen 0 und 5. Die Prüfung ergab, daß Zusätze von 0,6, 2,5, 10 und 40 g Ammoniumthiosulfat je 100 kg Gelatine einer Intensität der Jodazidreaktion von etwa 1 bzw. 2 bzw. 3,5 bzw. 5 entsprechen. Größenordnungsmäßig übereinstimmend war die Wirkung von Thiosinamin: 0,6, 2,5, 10 und 40 g je 100 kg Gelatine bewirkten eine Reaktion, die mit 0,5 bzw. 3 bzw. 4 bzw. 5 bewertet wurde.

Bestimmung des labilen Schwefels
(Jodazidreaktion nach Feigl)

Intensität der Jodazid-Reaktion	W	DGF	N	R	K	H	D
— 5 —	2341						
.	2415			2845			
— 4 —	2540 3048 3220 2304			2844		Ty7	
.	2348 3122A 2880A	6692					
— 3 —			A 1 1075	2771 2843 J 6			EMC75
.				9013			
— 2 —							
.	2880B		A 2 1262				
— 1 —					1941i	Ty6	
.		6780 7100 S	A 3 1195	9056 9120			
— 0 —							

W 2880A ungewaschen
W 2880B gewaschen

Die folgende Tabelle gibt zusammenfassend die Beziehung zwischen dem Sensibilisatorengehalt und der Reaktionsintensität bei Ausführung der Jodazidreaktion wieder.

Gehalt an labilem Schwefel	Intensität der Jodazidreaktion
$1 \cdot 10^{-6}$ und weniger	0
$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	1
$4 \cdot 10^{-6}$	2
$10 \cdot 10^{-6}$	3
$32 \cdot 10^{-6}$	4
$100 \cdot 10^{-6}$	5

Es entspricht 1 g labiler Schwefel 4,65 g Ammoniumthiosulfat bzw. 3,6 g Thiosinamin.

2. Zusatz von Ammoniumthiosulfat (Tafel 12).

Es wurden die Wirkung von Zusätzen von Ammoniumthiosulfat zur inerten Gelatine N 1195 in 4 Fällen, nach der Vorschrift der Standard-Prüfung, bestimmt und die erhaltenen Kurvenbilder mit demjenigen der Gelatine N 1195 ohne Zusatz verglichen. Die Ammoniumthiosulfatzusätze betrugen 5, 10, 20 und 40 g je 100 kg Gelatine.

Der Zusatz von 5 g hat bereits einen kräftigen Effekt zur Folge, der sich mit der Erhöhung des Zusatzes noch weiter verstärkt. Die Kurvenbilder für 10—40 g Ammoniumthiosulfatzusatz weichen beträchtlich von denjenigen ab, die normalerweise sensibilisatorenhaltige Gelatinen bei der Standard-Prüfung ergeben. Das 5 g Ammoniumthiosulfat entsprechende Kurvenbild zeigt dagegen ein für aktive Gelatinen mögliches Verhalten.

Da in photographischen Gelatinen Reifungskörper und Hemmungskörper in einem für jeden Gelatinetyp charakteristischen Verhältnis auftreten müssen, darf nicht aus den Kurven geschlossen werden, daß Thiosulfat als sensibilisierender Bestandteil von Gelatine außer Betracht falle. Es ist durchaus denkbar, daß die Anwesenheit von Ammoniumthiosulfat allein in der Gelatine N 1195 noch nicht ausreicht, um aus dieser einen gebräuchlichen Typ aktiver Gelatine entstehen zu lassen.

3. Zusatz von Thiosinamin (Tafel 13).

Während Steigmann die Wirkung sensibilisatorenhaltiger Gelatinen auf die Anwesenheit von Ammoniumthiosulfat zurückführt, schreibt Sheppard deren Wirkung der Gegenwart von Thiosinamin und ähnlichen Stoffen zu.

Es wurde der Einfluß von Thiosinaminzusätzen zur inerten Gelatine N 1195 wiederum nach der Standardvorschrift untersucht. Die Zusätze von Thiosinamin betrugen 0, 1, 5, 10, 15, 20 und 40 g je 100 kg Gelatine.

Bei langer Reifung wurde beobachtet, daß hoher Thiosonamingehalt der Gelatine eine Braunfärbung der Prüfemulsionen zur Folge hat (15).

Innerhalb des Meßbereiches läßt sich der Einfluß von 1 g Thiosinamin nicht feststellen. 5—40 g Zusatz zeigen indessen eine verblüffend starke Beeinflussung des Kurvenverlaufes.

Zusatz von 5 g Thiosinamin führt bei hoher Gelatinekonzentration zu einer Einschnürung der Trübungskurven. 10—40 g Zusatz zeigen die Bildung von ausgeprägten Trübungsminima.

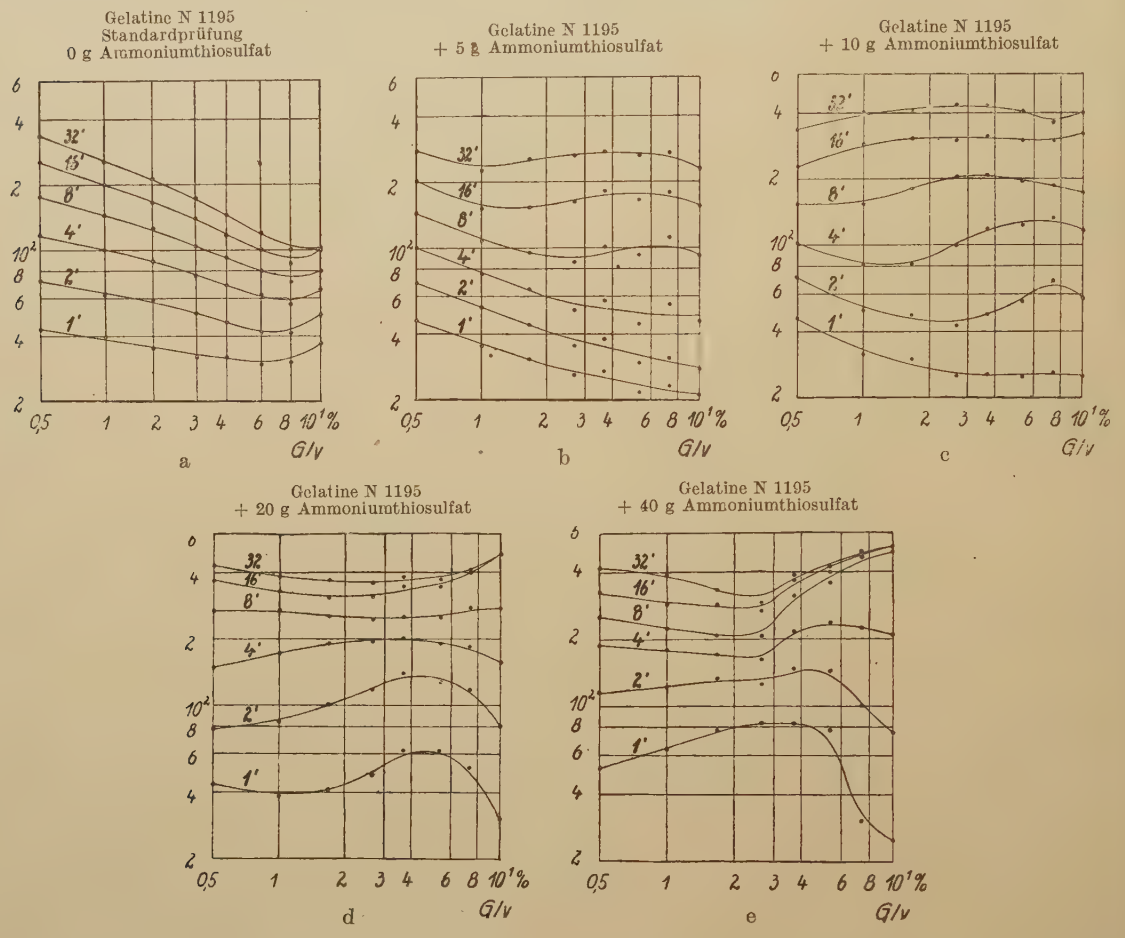
Mit zunehmendem Thiosinamingehalt verschieben sich die Minima im Kurvenbild von höheren nach niedereren Gelatinekonzentrationen. Bei 40 g Thiosinamin kann rechtsseitig des ersten Minimums der Beginn der Bildung eines zweiten erkannt werden.

Der Einfluß von Thiosinamin auf den Verlauf der Trübungskurven zeigt sich zuerst nur bei hohen Gelatinekonzentrationen. Bei 0,5% Gelatinegehalt ist nach Zugabe von 20 g Thiosinamin

Tafel XII

Wirkung von Gelatinezusätzen

Zusatz von Ammoniumthiosulfat zur Gelatine N 1195 (× Gramm pro 100 kg Gelatine)



noch keine eindeutige Wirkung zwischen 1 und 32 Minuten Reifungsdauer zu erkennen.

Die Versuche mit Thiosinamin zeigen die charakteristische Wirkung von Reifungskörpern durch Bildung von Minima. Die Minima treten jedoch mit solcher Schärfe auf, daß die Anwesenheit eines weiteren photographisch aktiven Gelatinebestandteiles neben dem Thiosinamin nötig erscheint, um das Kurvenbild eines gebräuchlichen Gelatinetyps entstehen zu lassen.

4. Zusatz von Cystin (Tafel 14 und 15).

Cystin wird von Steigmann als typischer Vertreter der Hemmungskörper bezeichnet. Es wurde die Wirkung von Cystin auf die inerte Gelatine N 1195 einerseits und auf die sensibilisatorenreiche, wenig gehemmte Gelatine H Ty7 andererseits studiert.

Das Cystin wurde der Gelatine in $2^0/_{00}$-iger Lösung zugesetzt. Die Lösung von 1 g Cystin erfolgte in Gegenwart von 20 cm³ 1n HCl. 100 kg Gelatine enthalten bei 200 g Cystinzusatz also außerdem 146 g HCl. In 10%iger Gelatinelösung sind 4 milliaeq HCl pro Liter enthalten, was eine Steigerung der Chloridkonzentration bei der Standard-Prüfung von 34 auf 38 milliaeq/L zur Folge hat. Während die Erhöhung der Chloridkonzentration ohne eindeutige Wirkung auf das Kurvenbild bleiben wird, vermag die durch den verschiedenen HCl-Gehalt bedingte p_H-Änderung das Ergebnis eventuell zu beeinflussen.

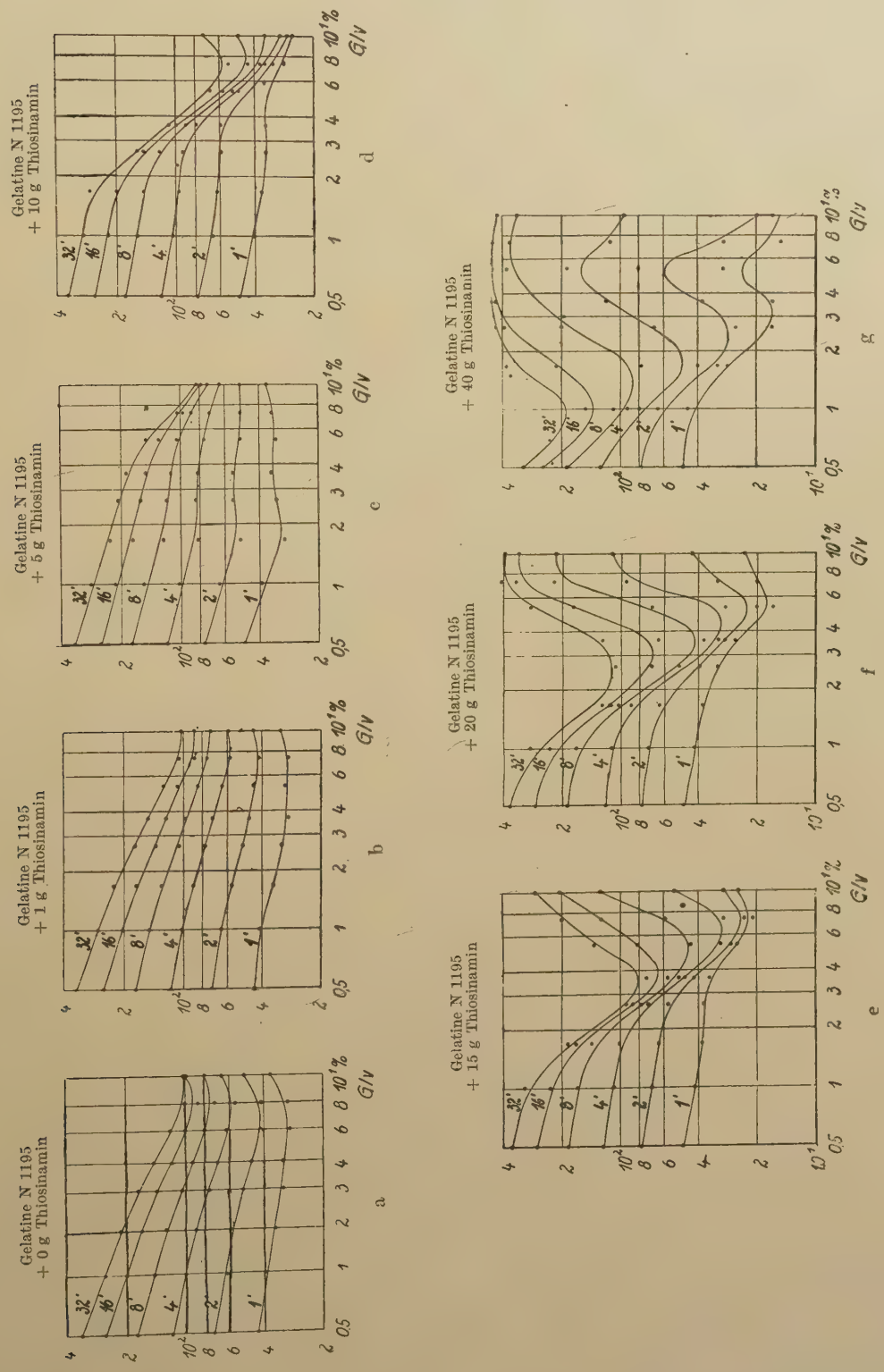
Die Wirkung von 200 g Cystin je 100 kg Gelatine N 1195 gibt sich in einer beträchtlichen Hemmung der physikalischen Reifung bei hohen Gelatinekonzentrationen zu erkennen. Die Trübungskurven behalten die Form von Geraden bei.

Wesentlich markanter ist der Einfluß von Cystin auf die Gelatine H Ty7. Bereits 20 g Cystin je 100 kg Gelatine bewirken eine eindeutige Verringerung der Minimabildung, bei

Tafel XIII

Wirkung von Gelatinezusätzen

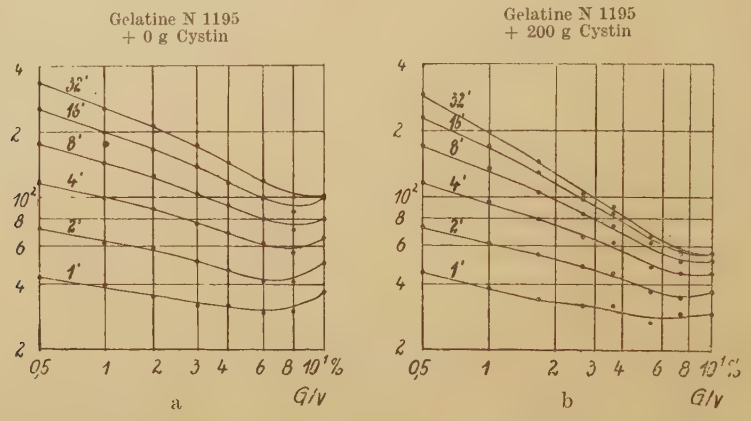
Zusatz von Thiosinamin zur Gelatine N 1195 (× Gramm pro 100 kg Gelatine)



Tafel XIV

Wirkung von Gelatinezusätzen

Zusatz von Cystin zur Gelatine N 1195 (× Gramm pro 100 kg Gelatine)



Verschiebung derselben nach höheren Gelatinekonzentrationen. 200 g Cystin je 100 kg Gelatine lassen das Bild der Ausgangsgelatine, auch andeutungsweise, nicht mehr erkennen. Die Trübungskurven erscheinen von 0,5—6% Gelatinekonzentration geradlinig und parallel verlaufend, um bei 8% einen schroffen Abfall zu erfahren.

D. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens

Die Erfahrung lehrt, daß bei Wiederholung derselben Reihenuntersuchungen (z. B. Standard-Prüfungen) Abweichungen in den einzelnen Trübungswerten beobchtet werden, die bis ± 25% vom Sollwert ausmachen. Solche Abweichungen treten ziemlich häufig auf, in seltenen Fällen werden sogar Differenzen bis ± 50% festgestellt.

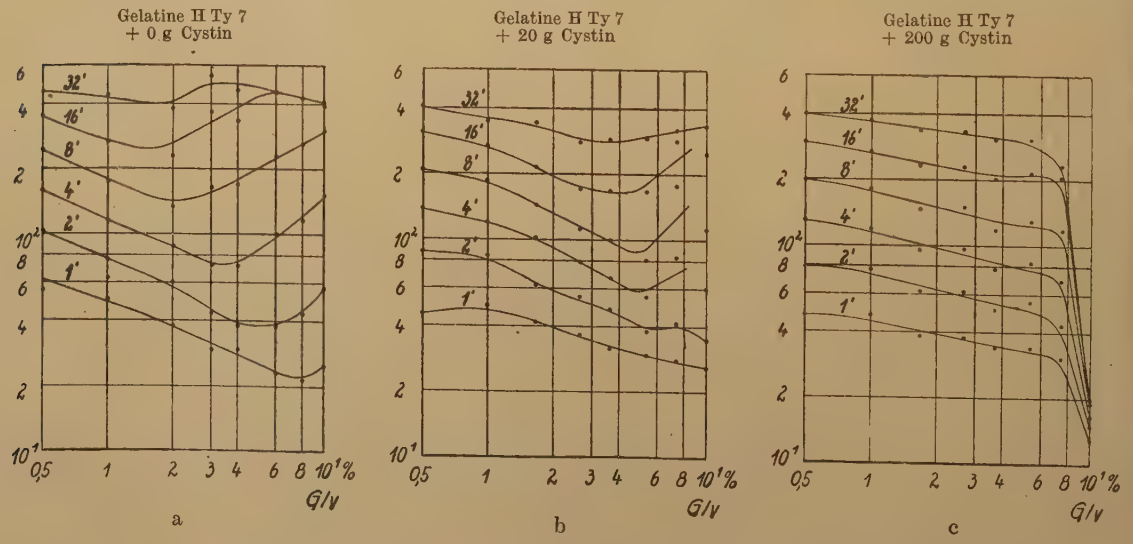
Auf Grund dieser Tatsachen scheint es zunächst, daß die Standard-Prüfung nur ein unvollkommenes Bild der Vorgänge wiederzugeben vermöge, die sich während der physikalischen Reifung abspielen. Diese Vermutung trifft nicht zu.

Die Praxis zeigt, daß bei Ausdehnung der Messung über ein genügend großes Gebiet und bei relativ großer Häufigkeit und günstiger Verteilung der Meßwerte innerhalb dieses Gebietes die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Meßgrößen mit überraschender Klarheit hervortreten: Beim Auftragen der einzelnen Meßwerte auf Logarithmenpapier lassen sich ungenau Werte durch Vergleich mit benachbarten Meßpunkten verhältnismäßig leicht korrigieren, solange sie sich nicht an der Grenze des Meßgebietes befinden. Die bei der Standard-Prüfung

Tafel XV

Wirkung von Gelatinezusätzen

Zusatz von Cystin zur Gelatine H Ty 7 (× Gramm Cystin pro 100 kg Gelatine)



beobachteten Gesetzmäßigkeiten erleichtern diese Berichtigungen.

Die Anwendung der Standard-Prüfung über die Dauer von mehr als 2 Jahren hat bewiesen, daß eine gute Reproduzierbarkeit der Kurvenbilder — auch bei relativ starker Abweichung einzelner Meßpunkte — gewährleistet wird.

Die Trübungsmessung erfordert ein großes Maß an Sorgfalt, da zahlreiche Fehlerquellen vorhanden sind, die zu ungenauen Trübungswerten führen können. Vor allem muß, neben exakter Einwaage der Emulsionsansätze, auf gute Konstanz der Fällungs- und Reifungsbedingungen, sowie auf präzise Entnahme der Emulsionsproben geachtet werden. Die in der vorliegenden Arbeit eingehaltene Temperaturkonstanz von (77° C) ± 0,5° C ist nach Möglichkeit zu verbessern.

Bei gebührender Berücksichtigung aller für den Ausgang der Messungen wichtigen Momente kann erwartet werden, daß sich die maximalen Abweichungen vom Sollwert der Messungen auf ±10% herabsetzen lassen.

Es soll in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß die Standard-Prüfung für die Anwendung im Fabrikationslaboratorium entwickelt wurde. Es mußten daher Komplikationen des Meßverfahrens nach Möglichkeit vermieden werden. Die Standard-Prüfung hat sich, unter den beschriebenen Voraussetzungen in der Praxis vorzüglich bewährt, so daß keine Veranlassung dazu vorlag, die Meßgenauigkeit zu erhöhen.

V. Schlußfolgerungen.

Die vorliegenden Untersuchungen beweisen, daß sich die Unterschiede photographischer Gelatinen graphisch zur Darstellung bringen lassen. Je nach Wahl der Voraussetzungen treten die Unterschiede schwächer oder stärker hervor. Für das neue Gelatineprüfverfahren sind solche Arbeitsbedingungen ausgesucht worden, die innerhalb des gewählten Meßgebietes eine möglichst charakteristische Differenzierung gewährleisten.

Das neue Verfahren stützt sich auf die Erkenntnis, daß sich Unterschiede in den Wirkungen nur durch Unterschiede in den Ursachen erklären lassen, während umgekehrt Unterschiede in den Ursachen — infolge der Begrenzung des Meßgebietes — durchaus nicht immer erkennbare Unterschiede in der Wirkung hervorzubringen brauchen. Je weiter sich das Gebiet der Gelatineprüfung erstreckt, desto eher darf erwartet werden, daß vorhandene Unterschiede der Eigenschaften hervortreten.

Es war nicht mit Sicherheit zu erwarten, daß die aus den Trübungsmessungen gewonnenen Kurvenbilder Rückschlüsse auf die Art der chemischen Verunreinigungen zulassen, welche die Verschiedenheit der Gelatinen ausmachen. Die praktische Anwendung des Verfahrens hat jedoch bewiesen, daß die Prüfergebnisse in vielen Fällen nicht nur über den Grad der Ähnlichkeit untersuchter Gelatine Aufschluß zu geben vermögen, sondern auch über die Ursache der Verschiedenheit.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt zunächst auf statistischem Wege: sie werden mit den praktischen Erfahrungen in Verbindung gebracht, die sich aus der Anwendung derselben Gelatinen in der Emulsionspraxis ergeben. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Prüfung und Praxis decken die sie gemeinsam verbindenden inneren Zusammenhänge auf.

Die Anwendung der statistischen Prüfverfahren hat sich bisher zur Erforschung des Gelatineproblems vorzüglich bewährt.

Die Kurvenbilder der Standard-Prüfung haben die Anwesenheit von Sensibilisierungskörpern als Ursache der Minimabildung (Trübungsminima) erkennen lassen. Über den Mechanismus des Vorganges wurde bisher nichts ausgesagt.

Der Mechanismus der Minimabildung.

Es soll hier an eine Äußerung erinnert werden, die auf E. Banks (1898) zurückgeführt wird. Banks stellte die Tatsache fest, daß die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen weitgehend von einer Kristallbildung des Bromsilbers während des Herstellungsprozesses abhängt. Er vertrat die Ansicht, daß die Kristallisation des Bromsilbers durch eine spezielle Löslichkeit in der Gelatine verursacht werde (16).

1931 findet sich in der Literatur eine weitere Angabe, die, falls sie dem tatsächlichen Sachverhalt entspricht, von großer Tragweite wäre. G. Kail (17) führte aus, daß die Löslichkeit von AgCl in einer photographischen Emulsion bei sonst gleichen Voraussetzungen vom Gelatinegehalt abhängig sei. Die von Kail angeführten Zahlen gelten für die Löslichkeit des AgCl in 0,3%iger NaCl-Lösung (entsprechend 51 milliaeq NaCl je Liter):

Gelatinekonzentration in %	Temperatur °C	Löslichkeit des AgCl g/L
0	55	$1{,}89 \cdot 10^{-6}$
1	55	$4{,}19 \cdot 10^{-6}$
4	55	$5{,}11 \cdot 10^{-6}$
7	55	$3{,}43 \cdot 10^{-6}$
10	55	$5{,}11 \cdot 10^{-6}$

Diese und andere der publizierten Zahlenreihen weisen bei einer Gelatinekonzentration von 7% ein Minimum der AgCl-Löslichkeit auf. R. Ed. Liesegang, der die Arbeit Kails einer scharfen, großenteils berechtigten Kritik unterzog, fand, daß die Zahlenfolge für die Löslichkeit des AgCl selbst einen Kolloidchemiker überraschen müsse, der an „unregelmäßige Reihen" gewöhnt sei (18).

Es soll, bevor die Löslichkeitsmessungen Kails einer Wiederholung unterzogen worden sind, dahingestellt bleiben, ob die von ihm beobachtete Minimabildung der AgCl-Löslichkeit mit der Minimabildung aktiver photographischer Gelatine im Zusammenhang steht, die sich in der Kurvenbildung der Standard-Prüfung häufig vorfindet.

Die Bildung der Trübungsminima läßt sich mit dem gleichzeitigen Ablauf zweier Vorgänge erklären, die, jeder für sich, eine Erhöhung der Trübung bewirken. Der regelmäßige Kurvenverlauf bei inerten Gelatinen, wie er über die ganze Dauer der Reifung hinweg (1—32 Minuten) und wie er auch bei aktiven Gelatinen und kurzer Reifungsdauer beobachtet wird, ist der Wirkung reiner Gelatine zuzuschreiben. Zusätze von Reifungskörpern zur Gelatine haben eine Beschleunigung des physikalischen Reifungsprozesses zur Folge. Der Einfluß dieser hochwichtigen Gelatineverunreinigungen gibt sich in der Beschleunigung der Trübungszunahme zu erkennen, die bei hohen Gelatinekonzentrationen zuerst einsetzt und sich mit zunehmender Reifungsdauer auch bei kleineren Gelatinekonzentrationen in zunehmendem Maße bemerkbar macht.

Die Lage der Minima richtet sich nach der Intensität der einzelnen Vorgänge. Im Falle inerter Gelatinen ist nur der eine der beiden Vorgänge zu erkennen.

Die Regelmäßigkeit, mit der die Trübung bei inerten Gelatinen fortschreitet, berechtigt zur Annahme, daß sie durch den gleichmäßigen Ablauf der Ostwaldschen Reifung bedingt ist.

Es ist bekannt, daß die Trübungszunahme in photographischen Emulsionen außer durch die Ostwaldsche Reifung auch durch die, durch Gelatine verzögerte Koagulation des Silberhalogenides verursacht wird. Die Tatsache, daß das Trübungsminimum sich erst mit zunehmender Reifungsdauer herausbildet und daß die Trübungszunahme in Gebieten großer Gelatinekonzentration mit einer plötzlich einsetzenden Beschleunigung vor sich geht, führen zu der Annahme, daß der die Ostwaldsche Reifung überlagernde Prozeß die Koagulation selbst sei.

Vergegenwärtigt man sich, daß die als Sensibilisatoren betrachteten Körper wie Thiosinamin (Sheppard) und Thiosulfat (Steigmann) starke Lösungsmittel für Silberhalogenide sind und daß solche den Vorgang der Koagulation begünstigen, so werden die zur Minimabildung führenden Zusammenhänge noch deutlicher.

Ausblick.

Das der Standard-Prüfung zugrunde liegende Prinzip gestattet aber nicht nur die Kennzeichnung photographischer Gelatinen. Es erlaubt außerdem die physikalische Reifung in Loslösung vom Gelatineproblem zu erforschen. Die Kurvenbilder beweisen, daß sich die Vorgänge der Ostwaldschen Reifung und der Koagulation getrennt betrachten lassen. Es darf daher angenommen werden, daß das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren sich in Zukunft als wertvolles Hilfsmittel zur Erforschung der physikalischen Reifung erweisen wird.

Diese Arbeit ist in den Jahren 1944—1946 im wissenschaftlichen Laboratorium der Typon Aktiengesellschaft für photographische Industrie in Burgdorf (Schweiz) auf Veranlassung und unter der persönlichen Leitung des Verfassers entstanden.

Der Inhalt der Arbeit stützt sich auf die Ergebnisse aus mehr als 150 Reihenuntersuchungen mit durchschnittlich je 40 Messungen.

An der experimentellen Durchführung der Arbeit waren beteiligt: Fräulein Ruth Trachsel, Chemikerin, Burgdorf, sowie die Herren cand. chem. Hermann Egli und cand. chem. Wolf Aeschlimann, beide am Chemischen Institut der Universität Bern. Diesen Mitarbeitern soll an dieser Stelle der beste Dank für die geleisteten Dienste ausgesprochen werden.

Besonderer Dank gebührt außerdem den Herren Prof. Dr. John Eggert, Eidg. Technische Hochschule in Zürich und Prof. Dr. R. Signer, Universität Bern, für ihre allzeit bewiesene Bereitschaft zur materiellen und geistigen Unterstützung, sowie auch der Firma Typon A.G. für die Möglichkeit der experimentellen Durchführung der Arbeit.

Literaturangaben.

1. S. E. Sheppard, Comm. no. 240, Photographic J. **65**, 380 (1925); in deutscher Übersetzung in Photographische Ind. **1925**.
2. A. Steigmann, Sci. Ind. photogr. **6**, 1—3 (1935).
3. S. E. Sheppard and R. H. Lambert, Comm. no. 279, Abridg. sci. Publ. Kodak Res. Lab. **10**, 203—210 (1926) — H. Holch, Angew. Chem. **50**, 622 (1937).

4. S. E. Sheppard, Comm. no. 240, Photographic J. **65**, 380 (1925).
5. A. Steigmann, Sci. Ind. photogr. [2], **6**, 1—3 (1935).
6. S. E. Sheppard, vgl. 1 und 4.
7. A. Steigmann, Photogr. Korresp. **71**, 39—40 (1935).
8. M. Abribat, Sci. Ind. photogr. [2], **12**, 1—7 (1941).
9. Ebenso.
10. A. Steigmann, vgl. 2 und 5.
11. R. Hilschu. R. W. Pohl, Z. Physik, **64**, 606 (1930).
12. A. Pinkus u. M. Haugen, Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 693—716 (1936).
13. S. ———— Kunstdünger u. Leim **30**, 239 (1933).
14. A. Steigmann, Camera (Luzern) **1946**, No. 7 150—152.
15. A. Steigmann, Photographische Ind. **1927** 676 bis 677.
16. E. Banks, Eder's Handbuch Bd. II, 1, 735.
17. G. Kail, Photographische Ind. **1931**, 789—793
18. R. Ed. Liesegang, Photographische Ind. **1931**, 1143.

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G., in der früheren Reichsforschungsanstalt Insel Riems bei Greifswald.

Zur Frage der Potenzierung von Bakteriophagenlösungen durch Zerschäumen *) [1])

Von H. Ruska (Berlin-Buch)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. April 1945.)

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung des Vorgangs der bakteriophagen Lyse [2]) wurden verschiedene Formelemente gefunden, die wir als Träger der lytischen Eigenschaften betrachten. Man sieht je nach den untersuchten Phagenstämmen keulenförmige (Abb. 1), kugel- oder auch stäbchenförmige Gebilde von über 200 mμ Gesamtlänge bis zu Größen von 40 mμ. Unserer Auffassung, daß es sich dabei um die Träger der lytischen Eigenschaften handelt, stehen einige Arbeiten gegenüber[3]), denen zufolge die Partikelgröße des wirksamen Agens bei nur 1 bis 2 mμ liegt. Beide Ergebnisse sind nicht miteinander zu vereinen. Bestehende Zweifel haben möglicherweise dazu beigetragen, daß von R. Doerr in der jüngsten Darstellung der Natur der Virusarten[4]) die Frage der Morphologie der Bakteriophagen und der Identität von elektronenmikroskopisch sichtbaren Phagenpartikeln und lytisch wirksamem Agens nicht erörtert wurde.

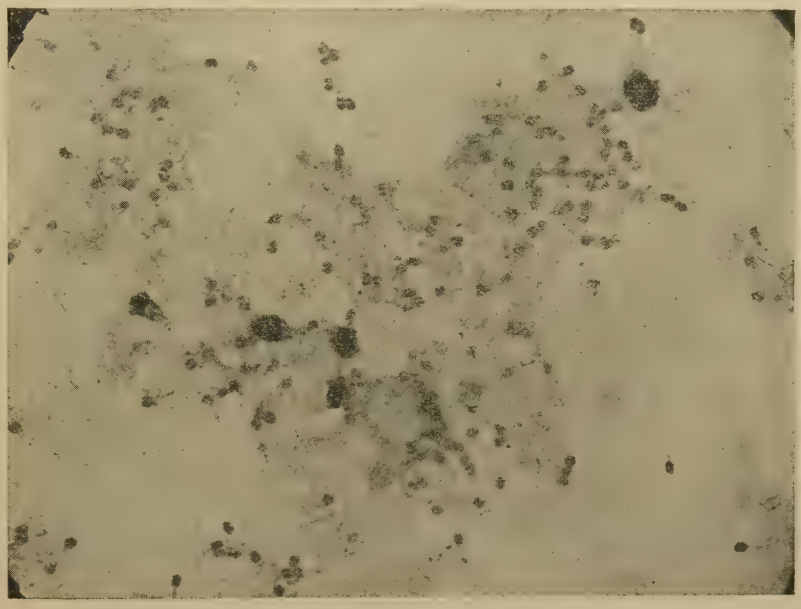


Abb. 1. Phagenaggregat cl. opt. 20000:1.

Um den Identitätsnachweis zu führen, muß die Übereinstimmung zwischen der Größe der von uns nach dem Entdecker der bakteriophagen Lyse als d'Herellen bezeichneten sichtbaren Partikel und derjenigen Größe nachgewiesen werden, die sich bei der Ultrafiltration aus dem Filtrationsendpunkt des Lysats ergibt[5]). Ferner muß die Zahl der elektronenmikroskopisch sichtbaren Partikel in Beziehung gesetzt werden zur Zahl der im Titrationsversuch feststellbaren, lytisch wirksamen Einheiten[6]). Zunächst soll jedoch geprüft werden, ob sich der Befund von Bloch[3]) reproduzieren läßt, demzufolge es

* Aus technischen Gründen erschien die zweite Mitteilung bereits in Kolloid-Z. **110**, Heft 2, S. 103.

[1]) Erste Mitteilung zum Nachweise der Identität zwischen elektronenmikroskopisch beobachtbaren Phagenpartikeln (d'Herellen) und lytisch wirksamem Agens.

[2]) H. Ruska, Naturwiss. **29**, 367 (1941); Arch. Virusforsch. **2**, 345 (1942); Erg. Hyg. **25**, 437 (1944). — U. Kottmann, Arch. Virusforsch. **2**, 388 (1942). — S. E. Lauria u. T. F. Anderson, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **28**, 127 (1942); Electronic Engng. Juli 1943 und Electrical Rev. Februar 1944.

[3]) G. Kalmannson u. J. Bronfenbrenner, J. gen. Physiol. (Am.) **23**, 203 (1939). — H. Bloch, Arch. Virusforsch. **1**, 560 (1940).

[4]) R. Doerr, Handbuch der Virusforschung, Erg.-Bd. 1 (Wien 1944).

[5]) Siehe die Mitteilung von H. Ruska und C. Menze, Kolloid-Z. **110**, H. 2, 103 (1948).

[6]) Erscheint später.

Tabelle I. Titrationsreihen der Durchschäumungsversuche.

Lysat-verdünnung	Ausgangslysat			Durchschäumungs-rückstand			Schaumkondensat		
	Phagenstamm			Phagenstamm			Phagenstamm		
	117	128	174	117	128	174	117	128	174
10^{-1} bis 10^{-4}	++++	+++++++++	++	+-+++	++++++O++	++	++++	+++++++++	++
10^{-5}	++++	++++++++—	++	++++	++++++O++	++	++++	+++++++++	++
10^{-6}	++++	+++++++——	++	++++	++++++O+—	++	++++	++++++++—	++
10^{-7}	++++	++++++———	++	+++-+	++++++O——	++	++++	++++++++—	++
10^{-8}	++++	+++++———	++	++++	+++———O——	++	+++—	++++————	++
10^{-9}	+++—	+————————	+—	+++—	—+———O——	++	+++—	—+————————	++
10^{-10}	———	————————	——	+++—	—+———O——	+—	+++—	————————	++
10^{-11}	———	————————	——	+———	————O——	——	+———	————————	——
10^{-12} bis 10^{-15}	———	————————	——	———	————O——	——	———	————————	——

+ = vollständige Lyse, — = Bakterienwachstum, O = ausgefallener Versuch.

gelingt, Phagenpartikel durch Zerschäumen so zu zerlegen, daß Aktivierungen bis zu 5 Zehnerpotenzen(!) und daraus erschlossene Partikelverkleinerungen von 50 auf 1,1 mμ auftreten.

Wir haben uns dazu streng an die Apparatur und die Arbeitsweise von Bloch gehalten, jedoch nicht das Colilysin S, sondern 3 auf den gleichen Typhusstamm 162 einwirkende Typhuslysine von Sertic und Boulgakov[7]) verwendet, deren Partikelgröße uns nach Ultrafiltrationsbestimmungen mit 70—110, 20—30 und 8—12 mμ angegeben wurde. Die Phagenstämme tragen die Bezeichnung 117, 128 und 174. Die Lyse erfolgte in den von Sertic und Boulgakov angegebenen Nährmedien mit dem homologen Typhusstamm. In Tabelle I sind die Ergebnisse zusammengestellt. Jede senkrechte Reihe gibt einen Durchschäumungsversuch wieder, wobei die Reihenfolge der Versuche bei den verschiedenen Proben des gleichen Phagenstammes sich jeweils entspricht.

Wir können nach den in Tabelle I zusammengestellten Ergebnissen die Versuche von Bloch in qualitativer Hinsicht zum Teil bestätigen. Es ist in 9 von 15 Versuchen im Durchschäumungsrückstand oder im Schaumkondensat oder in beiden eine Aktivitätssteigung zu beobachten. In 2 Versuchen ist kein Einfluß der Durchschäumung nachweisbar, in 4 ist sogar eine geringe Titerverminderung eingetreten. Die Aktivitätssteigerungen betragen aber höchstens das 10—100fache, also 0,1—1‰(!) der Angaben in den Versuchen von Bloch.

Um sicher zu sein, daß unsere Titerablesungen richtig sind, haben wir bei allen Phagenstämmen in einzelnen Versuchen (2. Reihe bei Stamm 117, 1., 2. und 6. bei 128 und 2. bei 174) die letzten, durch das Lysat nicht geklärten Kulturröhrchen durch Berkefeld N-Kerzen filtriert und im Filtrat Phagen nachzuweisen versucht. Dabei kam es einmal vor, daß in 3 bis 4 nicht geklärten Röhrchen der Verdünnungsreihe Phagen noch nachweisbar waren, weil das Bakterienwachstum in den Versuchsröhrchen vor dem Phagenzusatz schon etwas weit fortgeschritten war. In diesem Falle reichten also die höchsten Phagenverdünnungen nicht aus, um eine völlige Auflösung der Kultur herbeizuführen. Diese Beobachtung betraf aber das Ausgangslysat ebenso wie den Durchschäumungsrückstand und das Schaumkondensat (174, 2. Reihe). Eine größere Differenz zwischen den verschiedenen Proben als 1 bis höchstens 2 Zehnerpotenzen ließ sich auch hierdurch nicht nachweisen. Die Geringfügigkeit des Durchschäumungseffekts wird besonders deutlich, wenn man die spontan vorkommende Titerstreuung um mindestens 1 Zehnerpotenz berücksichtigt.

Für die Auslegung der Ergebnisse der Durchschäumungsversuche ist der quantitative Unterschied zwischen den Blochschen und unseren Befunden von großer Bedeutung. Bloch hat schon darauf hingewiesen, daß die Aktivitätserhöhung im Schaumkondensat nicht durch die Schaumadsorption erklärt werden kann, weil sich der Titer auch im Durchschäumungsrückstand erhöht. Er hat deshalb angenommen, daß eine Aufspaltung der ursprünglich etwa 50 mμ großen Partikel (P) in 1 mμ große Teile (p) erfolgt. Er hält die 50 mμ großen Partikel für Aggregate. Wir sind dagegen der Auffassung, daß eine solche Spaltung der elektronenmikroskopisch sichtbaren Phagenpartikel (P) wegen ihrer differenzierten Form sehr unwahrscheinlich ist und daß die Potenzierung nicht durch Aufspaltung der etwa 50 mμ großen Phagenpartikel,

[7]) V. Sertic u. N. Boulgakov, Cr. Soc. Biol. **119**, 1270 (1935). Herrn Dr. Boulgakov, Paris, bin ich für die Überlassung der Stämme sehr zu Dank verpflichtet.

sondern durch Trennung von Aggregaten solcher großer Partikel zustande kommt. Es zerfällt also nicht ein Partikel P in 100000 p, sondern ein Partikelaggregat 100 P in 100 Partikel P. Elektronenmikroskopisch sind entsprechende, durch Bakterienreste zusammengehaltene Anhäufungen von über 100 Phagen oft zu beobachten (Abb. 1). Da nach unseren Versuchen die Potenzierung höchstens das 10—100fache beträgt, steht die Größe der beobachtbaren Aggregate in guter Übereinstimmung mit dem an der Titersteigerung gemessenen Effekt. Nach mir freundlicherweise überlassenen persönlichen Mitteilungen konnten auch G. A. Kausche, E. Weineck und H. Knöll so extreme Aktivitätssteigerungen, wie sie Bloch angibt, nicht nachweisen. Dabei ist besonders bemerkenswert, daß H. Knöll in eingehenden Versuchen unter anderem auch das gleiche Colilysin S verwendet hat, mit dem Bloch seine Versuche durchführte. Er hat nur manchmal eine Steigerung um eine Potenzstufe erhalten.

Um die Umdeutung der Blochschen Versuche zu rechtfertigen, mit der wir die von ihm vermutete Aufspaltung von 50 mμ großen Phagen in 1 mμ große Stücke ablehnen und dafür umgekehrt annehmen, daß etwa 50 mμ große Partikel die unteilbaren Elementarteile von über 100 Teilchen umfassenden Aggregaten dieser Partikel sind, haben wir untersucht, ob sich nach der Durchschäumung der Filtrationsendpunkt eines Lysats ändert. Dieses müßte der Fall sein, wenn tatsächlich 1 mμ große Teilchen auftreten würden. Zu diesem Zweck wurde das Lysat 128,

Tabelle II. Zahl der Lysineinheiten pro Kubikzentimer (Phagenstamm 128) vor und nach Ultrafiltration.

Porendurchmesser in mμ	Ausgangslysat		Durchschäumungsrückstand		Schaumkondensat	
	vor Ultrafiltration	nach Ultrafiltration	vor Ultrafiltration	nach Ultrafiltration	vor Ultrafiltration	nach Ultrafiltration
150	10^7	10^7	10^7	10^6	10^7	10^7
132	10^8	10^6	10^7	10^7	10^7	10^8
102	10^8	10^7	10^{10}	10^8	10^9	10^8
74	10^8	10^5	10^7	10^5	10^8	10^5
52	10^9	0	10^8	0	10^8	0
40	10^5	0	10^6	0	10^7	0

[8]) Frl. cand. rer. nat. C. Menze, frühere Reichsforschungsanstalt Insel Riems, danke ich für die Überlassung der nach Elford hergestellten und mittels der Wasserdurchfluß-Methode geeichten Gradocol-Membranen.

dessen Partikelgröße der von Bloch angenommenen Größe von 50 mμ am nächsten kommt, durch eine Serie von Ultrafiltern[8]) verschiedener Porengröße vor und nach der Durchschäumung filtriert. Die Tabelle 2 zeigt, daß sich durch die Zerschäumung der Filtrationsendpunkt nicht verschoben hat, d. h. daß keine Verkleinerung der Elementarpartikel auftritt.

Dafür, daß die Größe der kleinsten Teile des bakteriophagen Agens mit 1 mμ zu gering angenommen ist, sprechen auch die Messungen der statistischen Ultramikrometrie mit Röntgenstrahlen[9]), durch die eine Minimalgröße der wirksamen Partikel erfaßt wird. Bei Phagen, deren Durchmesser mittels Ultrafiltration oder Ultrazentrifugation zu 10—12, 20—40, 80 bis 120 und 100—150 mμ ermittelt waren, ergab die Durchmesserbestimmung aus dem formalen Treffvolumen 11, 18, 22 und 2^2 mμ. Auf die Frage, warum hierbei die Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der zunehmenden Phagengröße abnimmt, kommen wir in der folgenden Mitteilung zurück.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir eine Potenzierung von Phagenlösungen durch Zerschäumen um 1—2 Zehnerpotenzen (0,1 bis 1 ‰ der Blochschen Angaben) nachweisen konnten. Den Durchschäumungseffekt deuten wir als die Folge der Desaggregation von Phagenaggregaten aus Partikeln der bisher als gültig angenommenen und elektronenmikroskopisch sichtbaren Größen; nicht dagegen als Desaggregation oder Aufspaltung der zuletzt genannten Elemente. Das Vorkommen von Phagenaggregaten wird nachgewiesen und gezeigt, daß sich der Filtrationsendpunkt von Lysaten nach der Durchschäumung nicht verschiebt. Damit entfällt eines der wesentlichsten Bedenken gegen die Identität der elektronenmikroskopisch sichtbaren Elemente (d'Herellen) mit dem lytisch wirksamen Agens.

Dem Präsidenten der Forschungsanstalt Insel Riems, Herrn Prof. Dr. Dr. O. Waldmann, sind wir für die gastliche Aufnahme, die das Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.G. in der Forschungsanstalt gefunden hatte, sehr zu Dank verpflichtet. Frau M. Gethmann dankt der Verfasser für ihre experimentelle Hilfe.

[9]) K. G. Zimmer, Phys. Z. **1943**, 11, 233.—E. Wollmann u. A. Lacarsagne, Ann. Inst. Pasteur **64**, 4 (1940).

Aus dem Forschungsinstitut für Stärkefabrikation, Berlin
und dem Betriebslaboratorium der Zentral-Genossenschafts-Stärkefabrik Schneidemühl

Die Entfärbung von Stärkehydrolysaten mit Kunstharzen *)

Von Waldemar Kröner † und Werner Hönsch (Bad Salzuflen)

(Eingegangen am 6. Februar 1945.)

Die Rohsäfte, die man bei der Herstellung von Stärkezuckererzeugnissen aller Art durch Hydrolyse mit Säuren unter Druck erhält, sind je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials und den Hydrolysenbedingungen gelbe bis braune trübe Lösungen. Sie enthalten neben den Kohlehydraten u. a. Mineralstoffe, stickstoffhaltige Substanzen, Zuckerzersetzungsprodukte und Farbstoffe. Zur Entfernung dieser größtenteils unerwünschten Begleitstoffe neutralisiert man die Säfte zunächst und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Wie Kröner und Wegner (1) zeigten, fallen dabei Schwermetalle, Erdalkalien, Phosphorsäure, Kieselsäure und stickstoffhaltige Bestandteile aus. Aber diese Fällung ist nicht vollständig. Stets enthalten die Filtrate noch Asche und Stickstoff; vor allem aber sind sie noch gefärbt, obwohl auch ein Teil der Farbstoffe vom Niederschlag niedergerissen wird.

Seit langem wendet man daher Knochenkohle, Aktivkohle oder beide zusammen zur Entfärbung der Säfte an. Dabei erhält man zwar wasserhelle blanke Säfte und Fertigerzeugnisse, aber die Kohlen haben im Betriebe doch nur einen geringen Einfluß auf den Aschengehalt der Säfte. Außerdem werden die Stickstoffverbindungen nicht völlig entfernt, wie die Anwesenheit von Basen in Stärkesirupen beweist (2). Vor allem aber kann man nach einigem Aufbewahren von Stärkesirup oder Stärkezucker häufig beobachten, daß erneut Gelbfärbung auftritt, der Entfärbungseffekt also wenigstens teilweise aufgehoben wird.

Während wir auf Grund früherer Arbeiten von Kröner und Kothe (3, 4), die Ursache des Nachgilbens hauptsächlich in der Melanoidinbildung zwischen den Kohlehydraten und den Stickstoffverbindungen sehen, machten andere (5) Spuren Eisen und Kupfer dafür verantwortlich und suchten aus dieser Überlegung heraus, diese Metalle mit Ionenaustauschern zu beseitigen. Solche Austauscher sind seit langem in Gestalt der Zeolithe und Permutite bekannt und in technischem Maßstab, z. B. zur Wasserenthärtung, verwendet worden. Neuerdings hat man festgestellt, daß auch manche Kunstharze ionenaustauschende Wirkung haben, über deren theoretische Grundlagen und praktische Nutzanwendungen Griessbach (6) ausführlich berichtet hat. Es handelt sich dabei um Kondensationsprodukte von Phenolen oder aromatischen Aminen mit Formaldehyd, wobei saure Gruppen wie —COOH, —OH, —SO_3H, —CH_2. . SO_3H usw. den Kationenaustausch und basische Gruppen wie —NH_2 oder ≡NH— den Anionenaustausch vermitteln.

Bei der Untersuchung solcher Austauschadsorbentien auf ihre entsalzende Wirkung bei Glukosesäften hat nun H. W. Meijer (5) die außerordentlich wichtige, grundlegende Beobachtung gemacht, daß Kunstharze mit ionenaustauschenden Eigenschaften auch entfärbend wirken können, wenn sie als wäßriges Gel vorliegen, also nicht vor Gebrauch getrocknet werden.

Die aufgenommenen Farbstoffe können mit Lauge wieder ausgewaschen werden, so daß die Harzmasse von neuem zur Entfärbung gebraucht werden kann. Dabei ergibt sich nun die Schwierigkeit, daß die Kationenaustauscher bei Laugebehandlung quellen und bei Säurebehandlung schrumpfen, während die Anionenaustauscher sich umgekehrt verhalten. Dieser als „Atmungsdifferenz" bezeichnete Volumenunterschied führt zu einer Zusammenpressung der Harzkörner, so daß ein Verstopfen der Entfärbungsfilter eintritt. Durch Herstellung eines Mischharzes, das die gleiche Anzahl saurer wie basischer Gruppen enthält, gelang es Meijer, die Atmungsdifferenz vollständig aufzuheben. Natürlich zeigt ein solches Mischharz praktisch kein Ionenaustauschvermögen mehr. Dagegen ist die Entfärbungsleistung ganz ausgezeichnet. Damit ist aber auch gleichzeitig die lästige p_H-Verschiebung beseitigt, die z. B. bei Austausch von Metallionen gegen H-Ionen auftritt.

Das Verfahren der Herstellung und Verwendung von Entfärbungsharzen ist mehrfach in ausländischen Patenten geschützt und auch in Deutschland zum Patent angemeldet. H. W. Meijer hat bereits in Holland mit Entfärbungsharz Stärkesirup und Stärkezucker in technischem Maßstabe hergestellt und dabei hervorragende Ergebnisse erzielt. Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Eignung der Kunstharz-

*) Diese Arbeit wurde im Jahre 1944 abgeschlossen. Infolge der Kriegsereignisse sind Ende Januar 1945 Arbeitsstätte, Material, Instrumente und Protokolle restlos verloren gegangen. W. Kröner fiel den letzten Kriegstagen in Berlin zum Opfer, von unseren Mitarbeiterinnen wurde nichts wieder gehört. Eine Weiterführung der sehr wichtigen und interessanten Arbeiten ist zur Zeit noch immer unmöglich.

Tabelle I. Entfärbung eines Stärkesirupdünnsaftes über Kunstharz.

Säfte in Liter	Dünnsaft				Dicksaft				Sirup			
	D Proz.	TS Proz.	pH	SW	D Proz.	TS Proz.	pH	SW	D Proz.	TS Proz.	pH	SW
Versuchssaft I	52	37,5	5,6	1,3								
4,5	100	35,3	4,8	1,5	90	66,2	5,2	1,2	nicht gemessen	82,9	4,7	1,4
Versuchssaft II	41	33,1	5,1	1,9								
11,0	97	35,6	4,9	1,3	90	52,1	5,1	1,3		79,0	4,6	1,7
15,6	94	35,5	5,2	1,3	90	49,4	5,4	1,3		82,9	5,2	1,5
16,5	90	34,1	5,2	1,5	84	51,3	5,2	1,5		81,3	5,0	1,6
17,5	89	33,4	5,2	1,4						77,2	5,2	1,4

entfärbung für die deutsche Stärkezuckerindustrie nachzuprüfen, da die Vorteile eines permanenten leicht regenerierbaren Entfärbungsfilters klar auf der Hand liegen.

Versuchsteil.

Ausgangsmaterial für die Kunstharzentfärbungsversuche war der salzsaure Rohsaft, der nach Beendigung des Kochens aus dem Kochfaß des Betriebes entnommen und im Laboratorium neutralisiert wurde. Dabei wurde im Gegensatz zur Arbeitsweise des Betriebes keine Aktivkohle zugesetzt. Es ist aber erforderlich, daß absolut blanke Säfte zur Filtration über Kunstharz hergestellt werden, da sonst eine Verstopfung der Kapillaren des Harzgels eintritt und eine Wiederbelebung nicht mehr in vollem Umfang gelingt. Insbesondere wirken hier die anwesenden Eiweißstoffe schädlich. H. W. Meijer empfiehlt daher einen Zusatz von Bentonit nach der Neutralisation vor der Filtration des Dünnsaftes. Wir haben einen Bentonit, der in Deutschland unter dem Namen „Tixoton" in der Putzmittel- und Seifenindustrie Verwendung findet, in einer Menge von 5 g je Liter Saft dem Dünnsaft nach der Neutralisation bei einer Temperatur von über 90° C zugesetzt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Bentonit schwach alkalisch reagiert. Der p_H-Wert des Dünnsaftes wurde auf etwa 5 eingestellt.

Zur Entfärbung stand ein Mischharz zur Verfügung, das als basischen Grundbestandteil m-Phenylendiamin und als sauren Resorcin oder eine Sulfosäure davon enthalten dürfte. Nähere Einzelheiten über die Herstellung des Harzes, die über das in der Literatur Mitgeteilte hinausgehen, konnten wir nicht erfahren. Das Harz ist dunkelbraunrot, kleinkörnig und ziemlich fest.

Das Harzfilter wurde in Kupferrohren, die an beiden Enden verschlossen und mit Zu- und Ableitungsrohren versehen waren, hergerichtet. Die Harzmenge reichte zur Aufstellung von 2 Filtern mit je 500 ccm Inhalt aus. Der Saft wird oben in das senkrecht stehende Filter eingezogen und das entfärbte Filtrat unten abgezogen. Um eine ausreichende Entfärbung zu erzielen, darf die Durchlaufgeschwindigkeit je Stunde nicht größer sein als das Volumen des Filters, in diesem Falle also 500ccm Dünnsaft/h.

Das Entfärbungsharz wird im Gegensatz zur Knochenkohle nicht aus dem Filter genommen; die gesamte Wiederbelebung geschieht im Filter selbst. Nach dem Absüßen wird mit 5 prozentiger Lauge ausgewaschen, wobei fast der gesamte adsorbierte Farbstoff herausgelöst wird. Nach einer Warmwasserbehandlung zur Entfernung der letzten Farbstoffanteile wird mit 5 prozentiger Salzsäure gewaschen und mit einem auf p_H 5,0 eingestellten Wasser solange nachgespült, bis das ablaufende Wasser seinen p_H-Wert nich mehr ändert.

Bei den Entfärbungsversuchen wurden nun folgende Messungen vorgenommen:

D = Lichtdurchlässigkeit in 5 cm Kammer mit Pulfrich-Stufenphotometer gegen dest. Wasser und zwar Dünnsäfte und Dicksäfte in Substanz, Sirup in Lösungen von 25 g in 75 cm³ Wasser.

TS = Trockensubstanz mittels Refraktometer.

p_H = p_H-Wert mit Lyphanpapier oder Tödtschem Tüpfelindikatoren in Lösungen von 25 Proz. Trockensubstanz.

SW = Säurewert in n/1 Natronlauge für 100 g Sirup durch Titration mit n/10 Natronlauge gegen Phenolphthalein, bezogen auf einen Sirup mit 80 Proz. TS.

Die entfärbten Säfte wurden in einer Vakuumeindampfvorrichtung aus Glas bei 50—60° im Laboratorium zu Dicksaft und Sirup eingedampft. Aus der Fülle des Versuchsmaterials geben wir nachstehend einige Versuchsreihen bekannt.

Wir entfärbten zunächst einen Sirupdünnsaft aus Schlammstärke mit Kunstharz. Die Werte finden sich in Tabelle I.

Man erkennt daraus, daß die Entfärbungsleistung bis etwa zum 16. Liter praktisch vollständig ist. Aber auch nach Durchlaufen von 17,5 Liter ist sie noch nicht erschöpft. Im Großbetrieb würde man nunmehr ein zweites frisches Filter nachschalten. Bei der laboratoriumsmäßigen Eindampfung betrug die Durchlässigkeit der Dicksäfte immer noch 90 Proz. Die Sirupe waren völlig blank und farblos und entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Gütevorschriften.

Im Vergleich dazu wurde derselbe Versuchssaft auf die betriebsübliche Weise verarbeitet. Dabei wird bekanntlich dem 1. Dünnsaft als Entfärbungsmittel der Aktivkohleschlamm des Dicksaftes zugesetzt. Der zweite Dünnsaft wurde mit Carboraffin, der Dicksaft mit Eponit behandelt. Die Gesamtmenge der zugegebenen Aktivkohle betrug 0,65 Proz., bezogen auf den fertigen Sirup. Die in Tabelle II aufgeführten Werte sind dem Betriebsbuch entnommen.

Man sieht, daß die Entfärbungsleistung bei der angegebenen Aktivkohlebehandlung geringer ist als bei Kunstharzfiltration. Der Dicksaft hatte nur eine Durchlässigkeit von etwa 79 Proz. ge-

Tabelle II. Betriebsentfärbung mit Aktivkohle.

1. Dünnsaft				2. Dünnsaft				3. Dicksaft			
D Proz.	TS Proz.	p_H	SW	D Proz.	TS Proz.	p_H	SW	D Proz.	TS Proz.	p_H	SW
55	30,3	4,8	2,6	88	32,8	4,9	1,9	66	56,2	4,9	2,0
45	30,5	5,1	2,0	85	30,1	5,2	1,8	75	55,3	5,0	1,9
40	29,9	5,1	2,5	88	30,8	5,2	1,9	83	52,7	4,9	1,8
41	30,8	5,0	2,6	90	32,9	5,3	1,9	92	54,3	4,8	2,1

genüber rund 89 Proz. nach Kunstharzentfärbung. Dabei muß aber noch folgendes berücksichtigt werden. Im Betriebe geht das Eindampfen zu Dicksaft stets unter Zusatz von etwa $^1/_3$ der gesamten Aktivkohlenmenge vor sich, während die Eindampfung nach Kunstharzentfärbung ohne Zusätze vorgenommen wird. Dampft man nun einen mit Aktivkohle behandelten zweiten Dünnsaft des Betriebes mit 85 Proz. Durchlässigkeit im Laboratorium ohne Zusätze ein, so erhält man einen Dicksaft mit nur noch etwa 72 Proz. Lichtdurchlässigkeit. Mit Aktivkohle lassen sich nur bei größeren Mengen ähnliche Entfärbungsleistungen erzielen wie mit Kunstharz. Um auf ähnliche Dünnsaftentfärbungen von etwa 100 Proz. D zu kommen, wie sie in den ersten 15 Litern der Kunstharzentfärbung erzielt werden (Tabelle I), waren bei Versuchssaft I mindestens 12 g Carboraffin/Liter=2,6 Proz., bei Rohsaft II sogar 24 g/Liter = 4,7 Proz. erforderlich. Die ablaufenden Säfte zeigen dann aber einen grünen Farbton, der entweder von einem kolloid gelösten Aktivkohleanteil oder von einem nicht adsorbierten Farbstoffanteil herrührt.

Die Versuche leiten aber auch zum Problem der Restentfärbung hin, auf das sowohl Hönsch (7) als auch Kröner (8) in früheren Veröffentlichungen schon einzeln hingewiesen haben.

Wenn auf diese Weise die Überlegenheit der Kunstharzentfärbung von Sirupdünnsäften über die Aktivkohleentfärbung sowohl hinsichtlich der qualitativen und quantitativen Entfärbungsleistung als auch insbesondere hinsichtlich der Bequemlichkeit der Anwendung schon dargetan war, mußte nunmehr die Brauchbarkeit des Kunstharzfilters bei trüben Säften untersucht werden.

Bei einigen Versuchsreihen, die mit Dünnsäften aus „Prima"-Kartoffelmehl angestellt wurden, war es schwierig, blanke Dicksäfte zu erhalten, da der Calciumgehalt des Rohstoffes, der aus einer Trockenspeisekartoffel-Fabrik stammte, außergewöhnlich hoch war. Er betrug 0,1 Proz. Calcium in der Trockensubstanz und ist etwa doppelt bis dreifach so hoch wie bei normalem Mehl. Auch bei diesen Säften war die Entfärbungsleistung des Kunstharzes gut und erreichte 90—100 Proz. D. Trotzdem war es nicht möglich, ohne Zwischenschaltung einer Filtration der bei Eindampfen entstehenden Trübung blanke Säfte zu erhalten.

Verwendete man bei der Regeneration der Filter statt Salzsäure Schwefelsäure oder Oxalsäure, so wurde zwar auch die Trübung nicht beseitigt, aber man erhielt eine schlechtere Entfärbung und eigenartigerweise einen Rückgang der titrierbaren Säure. Tabelle III gibt die Werte, die mit einem schwefelsäurebehandelten Kunstharz erhalten wurden, wieder. Die Lichtdurchlässigkeitswerte des Sirups wurden in Lösungen von 25 g Sirup mit 75 ccm destillierten Wassers gemessen.

Man sieht, daß trotz des wesentlich helleren Rohsaftes die Entfärbungsleistung bereits nach 8,5 Liter auf die Werte der Tabelle I bei 15,6 Liter absinkt, also nur die Hälfte der ursprünglichen Werte beträgt. Der Säurewert dagegen sinkt auf Zahlen herab, die bei einem p_H-Wert von 4,9—5,0 sonst nicht zu erreichen sind. Bei Regeneration mit Oxalsäure ist die Entsäuerung noch höher, die Entfärbungsleistung noch geringer.

Tabelle III. Entfärbungsharze mit Schwefelsäure angesäuert.

Säfte in Liter	Dünnsaft				Dicksaft				Sirup			
	D Proz.	TS Proz.	p_H	SW	D Proz.	TS Proz.	p_H	SW	D Proz.	TS Proz.	p_H	SW
Versuchssaft	62	34,5	4,96	1,8								
2	100	33,0	5,01	1,2	98	50,2	5,06	1,2	97	81,6	5,24	1,0
4,5	100	35,1	5,89	1,3	96	49,8	5,01	1,2	93	84,1	5,21	1,0
6,0	98	35,8	4,91	1,4	94	50,9	5,19	1,1	89	85,9	5,18	1,3
8,5	94	36,1	4,89	1,7	88	51,3	4,91	1,8	84	83,9	5,08	1,5

Tabelle IV. Entfärben von Stärkezuckersäften mit Kunstharz.

Säfte in Liter	Dünnsaft				Dicksaft				Sirup			
	D Proz.	TS Proz.	pH	SW	D Proz.	TS Proz.	pH	SW	D Proz.	TS Proz.	pH	SW
Versuchssaft	6	37,0	5,3	1,9								
1	65	37,0	5,2	1,1	66	57,2	4,9	1,3	66	79,8	5,4	1,4
3	75	37,0	5,0	2,0	73	65,0	5,0	1,9	65	85,6	5,4	1,8
5	71	37,0	4,8	2,0	72	52,0	5,0	2,1	62	81,3	5,0	1,8
7	61	37,0	5,0	1,9	38	49,8	5,0	1,9	24	83,6	5,4	1,6
9	49	36,6	5,4	1,6	37	57,0	5,0	1,4	24	80,0	5,4	1,4

Die eindrucksvollsten Entfärbungsergebnisse erzielt man aber bei der Entfärbung von Stärkezuckersäften.

Als Ausgangsmaterial diente ein Stärkezuckerdünnsaft aus der laufenden Fabrikation, der aus Feuchtstärke mit Zusatz von Schlammstärke hergestellt war und der nach Fertigstellung der Kochung als Sauersaft abgenommen, im Laboratorium neutralisiert, mit Bentonit versetzt und filtriert worden war. Als Säurezusatz beim Kochen war Salzsäure verwendet worden. Das Erhitzen des neutralisierten Kochfaßsaftes auf 90° für den Bentonitzusatz dauerte sehr lange, weshalb der Saft außerordentlich dunkel geworden war.

Die Entfärbungsergebnisse und die Filterleistung sind bemerkenswert. Die Säfte und Zuckersirupe sind auch bei Ende des Versuches rein gelblich gefärbt und geben einen weißen Stärkezucker, der sich vorteilhaft von dem mit Aktivkohle hergestellten und einen grünlichen Schein aufweisenden Stärkezucker unterscheidet. Erst beim 7. Liter tritt auch bei Kunstharz ein leicht grünlicher Farbton auf, der also darauf hindeutet, daß die grünliche Farbe der Säfte nicht so sehr aus der Aktivkohle stammt, als vielmehr einen nicht adsorbierten Farbstoffanteil anzeigt, ähnlich wie das Meijer an Melasse festgestellt hat.

Ein Parallelversuch mit Carboraffin in einer Menge von 1 Proz. auf Sirup berechnet, je zur Hälfte dem Dünnsaft und dem Dicksaft zugesetzt, ergab folgende Werte:

Dünnsaft: 46 Proz. D 39,0 Proz. TS: pH 5,2 SW 1,5
Dicksaft: 44 Proz. D 48,1 Proz. TS: pH 4,8 SW 1,4
Sirup: 47 Proz. D 80,6 Proz. TS: pH 4,5 SW 1,4

Die Säfte und der Sirup haben den grünlichen Schein der Aktivkohleentfärbung. Im Betrieb wurden mit den Rohsäften folgende Ergebnisse erzielt, wobei 0,7 Proz. Aktivkohle (Carboraffin und Eponit) verwendet wurden, und zwar wurde Eponit zum ersten Dünnsaft, Carboraffin zum zweiten Dünnsaft und zum Dicksaft zugegeben.

Obwohl die Zuckersirupe der Aktivkohlenreihe den durchschnittlichen Wert der Kunstharzversuche erreichten, sind die Harzsirupe wegen des reineren Farbtons erheblich besser als die der Aktivkohlesirupe.

Läßt man die in der Harzversuchsreihe erhaltenen und nicht zur Untersuchung verbrauchten Säfte gesammelt auf einmal durch ein frisches Filter laufen, so erhält man folgende Werte (Tabelle VI).

Durch die doppelte Entfärbung erhält man also Säfte und Sirupe, die mit keinem anderen Entfärbungsmittel erzeugt werden können. Der etwas höhere Säurewert dürfte seine Ursache in einer geringen Gärung des einige Tage vor der Verarbeitung stehengebliebenen Saftes haben.

Selbstverständlich sind die Durchsatzmengen in Anbetracht der wesentlich stärker gefärbten Rohsäfte auch geringer. Das Filter muß also öfter regeneriert werden. Da die Regeneration aber sehr bequem auszuführen ist und das Kunstharz sich nicht verbraucht, ist diese Notwendigkeit kein Hindernis.

Besprechung der Ergebnisse.

Die vorliegende Untersuchung hat den eindeutigen Beweis geliefert, daß die Entfärbung von Stärkehydrolysaten auch bei den in deutschen Stärkezucker- und Sirupfabriken herr-

Tabelle V. Betriebsentfärbung von Stärkezuckersäften mit Aktivkohle.

1. Dünnsaft				2. Dünnsaft				Dicksaft				Sirup			
D Proz.	TS Proz.	pH	SW	D Proz.	TS Proz.	pH	SW	D Proz.	TS Proz.	pH	SW	D Proz.	TS Proz.	pH	SW
42	32,6	4,4	3,0	78	32,9	4,5	2,5	59	55,1	4,5	2,5	40	43,2	5,2	1,0
46	31,8	4,7	2,2	82	33,1	4,8	2,1	62	55,8	4,9	2,0	49	43,0	5,0	1,4

Tabelle VI. Entfärbung der einmal entfärbten Stärkezuckersäfte.

Säfte in Liter	Dünnsaft				Dicksaft				Sirup			
	D Proz.	TS Proz.	pH	SW	D Proz.	TS Proz.	pH	SW	D Proz.	TS Proz.	pH	SW
Rohsaft	64	36,5	5,0	2,0								
1	100	34,6	5,0	0,9	100	52,2	4,6	0,8	87	82,4	5,4	1,6
3	90	35,6	5,0	1,5		47,8	5,0	1,7	74	84,6	4,8	2,9
5	87	36,5	4,7	1,7	73	54,8	4,7	2,6	72	78,6	5,0	2,9

schenden Verhältnissen mit Vorteil möglich ist. Das Kunstharz ist den Aktivkohlen hinsichtlich der Entfärbungsleistung und der Bequemlichkeit der Anwendung weit überlegen. Einen Vergleich mit der Entfärbungsleistung der Knochenkohle konnten wir noch nicht durchführen, da die Knochenkohle in den deutschen Betrieben mehr und mehr den Aktivkohlen das Feld geräumt hat, obwohl gerade die Knochenkohlefiltration blanke Säfte liefert. Die Gründe für das Verlassen der Knochenkohle liegen in der umständlichen Arbeitsweise, die eine besondere Filterbatterie und einen Glühofen zur Regeneration verlangt. Die Kohle muß nach Gebrauch aus dem Filter genommen und zum Glühofen hin- und wieder zurücktransportiert werden; das ist eine unsaubere, mit Verlusten verknüpfte Arbeit.

Das Arbeiten mit diesen ist zwar bequemer, da sich die Behandlung in einfachen Bottichen oder im Verdampfer durchführen läßt. Dafür benötigt man aber eine umfangreiche Filterpressenstation. Nach Gebrauch wird das Entfärbungsmittel vollständig in Verlust gegeben; eine Regeneration ist nur in ganz untergeordnetem Maße möglich und wird daher unter normalen Verhältnissen praktisch nicht durchgeführt.

Alle diese Schwierigkeiten werden beim Harzfilter vermieden. Das Entfärbungsmittel bleibt ständig im Filterbehälter. Die Regeneration findet im gleichen Gefäß statt und besteht im Absüßen und in einer einfachen Rückspülung mit verdünnter Lauge, aufeinanderfolgendem Auswaschen mit Wasser, verdünnter Säure und wiederum Wasser, wobei der gewünschte pH-Wert eingestellt wird. Die Größe dieser Filterstation richtet sich nach den Erfordernissen des Betriebes. Zur Entfärbung von 1 m³ Saft ist 1 m³ Harzgel in Wasser erforderlich, so daß für die Herstellung von 15 to Stärkesirup in 10 Stunden bei 24-stündiger Filterarbeit 28 m³ Dünnsaft mit 36 Proz. Trs. in 24 Stunden, oder 1,2 m³ Dünnsaft je Stunde entfärbt werden können. Man wird mindestens 5 m³ Harz verwenden, die in 3 Filtern verteilt sind, von denen stets eines regeneriert wird. Eine etwas größere Harzmenge wird für die angegebene Leistung zweckmäßig sein, um Ausgleichsmöglichkeiten zu haben.

Das Kunstharz ist im Gegensatz zu den Kohlen ein synthetisches chemisches Erzeugnis, das sicherlich bei einiger Erfahrung mit noch weit exakteren Eigenschaften hergestellt werden kann, als es heute bei den Kohlen schon der Fall ist.

Wir sahen oben, daß das Harz gegen Trübungen sehr empfindlich ist. Es besteht daher die Möglichkeit, daß sich im monatelangen Betrieb doch allmählich ein Nachlassen der Entfärbungsleistung ergibt, wenn das Filter mehr und mehr hochmolekulare Stoffe, die der Entfernung bei der Neutralisation und der Bentonitbehandlung entsprechen, adsorbiert hat. In unseren Versuchen konnte nach mehr als 20maliger Regeneration allerdings noch kein Anzeichen dafür festgestellt werden. Andererseits wird u. U. auch die häufig wiederholte Regeneration zu einer Änderung in der Zusammensetzung der Kunstharzmasse führen können, die aber ebenso wie der zu erwartende Abtrieb nur geringfügig sein können.

Es braucht hier nicht betont zu werden, daß eine Verbesserung der Entfärbung eine Qualitätssteigerung der Säfte und Fertigerzeugnisse zur Folge haben wird, die sich in besonderem Maße bei der Kristallisation reiner Dextrose auswirken kann. Darüber hinaus sei aber schon jetzt auf die enorme Bedeutung hingewiesen, die die Einführung eines hochwirksamen, stets regenerierfähigen Entfärbungsmittels in der Stärkezucker-, der Zucker- und anderen Industrien an Stelle der Kohlen hat. Es steht zu erwarten, daß dadurch größere Kohlenmengen für andere wichtige Gebiete, auf denen sie unersetzlich sind, frei werden. Da das Harz aus leicht zugänglichen Chemikalien hergestellt wird, werden sich auch Erleichterungen in der Rohstofflage für Entfärbungsmittel ergeben.

Unseren Laborantinnen Fräulein Boche (Betriebslabor) und Fräulein Groschek (Forschungsinstitut) danken wir für ihre Mithilfe bei den Versuchen.

Zusammenfassung.

Ein von H. W. Meijer hergestelltes Kunstharz wurde auf seine Entfärbungsleistung und betriebliche Eignung bei der Herstellung von Stärkesirup und Stärkezucker untersucht. Es wurde festgestellt, daß das Kunstharz in Leistung und Anwendung den heute gebräuchlichen kohlehaltigen Entfärbungsmitteln überlegen ist, und daß die Arbeit mit Kunstharz die Herstellung von Stärkezuckererzeugnissen vereinfacht und ihre Qualität verbessert.

Schrifttum.

1. W. Kröner u. H. Wegner, Vorratspfl. u. Lebensmittelforsch. **6**, 76 (1943).

2. W. Kröner u. H. Wegner, Z. Lebensm.-Unters. u. Forschg. (im Druck) **1944**.
3. W. Kröner u. H. Kothe, Z. Spiritusind. **60**, 191 (1937).
4. W. Kröner u. H. Kothe, Vorratspfl. u. Lebensmittelforsch. **2**, 299 (1939).
5. H. W. Meijer, Ontkleuring en adsorptie in de Glucose- en suikerindustrie met behulp van kunstharsen. Diss. (Groningen 1942).
6. R. Griessbach, Angew. Chemie, Beih. Nr. 31, **1939**.
7. D.R.P. 616 985.
8. W. Kröner, Forschungsdienst **9**, 538 (1940).

*Aus dem früheren Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, an der Technischen Hochschule Berlin [Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs† *)]*

Über die Porenbildung in Chlorkautschukanstrichen

Von K. Wekua, (Berlin) und F. Wachholtz, (Starnberg/Oberbayern)

Mit 11 Abbildungen und 13 Tabellen (Eingegangen am 25. Dezember 1944.)

Inhaltsübersicht: I. *Einleitung.* a) Rohstoffe, Chemikalien, Versuchsdurchführung. b) Vorversuche. — II. *Praktischer Teil.* A. Chlorkautschukanstriche, an der Luft angetrocknet und im Wärmeschrank durchgetrocknet. a) Einfluß der Art des Lösungsmittels, b) Einfluß der Art des Weichmachers, c) Einfluß der Art und Menge des Weichmachers. 1. Mittlere Porenzahlen, Lösungsmittel: Äthylazetat. 2. Mittlere Porenzahlen, Lösungsmittel: Methylzyklohexylazetat. 3. Einfluß der Benetzungsdauer. d) Einfluß des Wassergehaltes der Indikatorschicht. — B. Chlorkautschukanstriche, im Klimakasten angetrocknet und im Wärmeschrank durchgetrocknet. a) Versuchsdurchführung, b) Einfluß der Art und Menge des Weichmachers; mittlere Porenzahlen, Einfluß der Benetzungsdauer, c) Kritik der Versuchsergebnisse. — C. Chlorkautschuk mit Zusätzen verschiedener Art. a) Einfluß größerer Mengen des Weichmachers Clophen A 60, b) Einfluß eines Zusatzes anderer Weichmacher zu Clophen A 60, c) Einfluß von mehrkernigen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Triphenylphosphat, d) Einfluß von Wasser, e) Einfluß wasseraufnehmender, nichtflüssiger Stoffe, f) Einfluß eingepreßter Luft und des beim Trocknen herrschenden Luftdruckes, g) Einfluß von Staub, h) Einfluß steigender Mengen von Titandioxyd als Pigment, i) Einfluß der Schichtdicke des Anstriches, der Zahl der Anstrichschichten und der Konzentration des nichtflüchtigen Bindemittels. — III. *Zusammenfassung und Schlußwort.*

I. Einleitung

a) Rohstoffe, Chemikalien, Versuchsdurchführung.

Vor längerer Zeit hatte das Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung eine Arbeit über die Porigkeit von Anstrichen begonnen. Es war damals geplant worden, Untersuchungen anzustellen über die Bildung von Poren, den Nachweis von Poren und die Durchlässigkeit von Poren für verschiedene Stoffe, ionogene sowohl wie nichtionogene. Die Zeitverhältnisse machten es leider unmöglich, die Arbeit in dem gewünschten Umfange durchzuführen; über das Sammeln von Versuchsergebnissen, allein die Porenbildung betreffend, ist sie kaum hinausgekommen. Da nicht abzusehen ist, wann die Arbeit fortgesetzt werden wird, halten wir eine Veröffentlichung unserer Versuchsergebnisse für richtig, zumal sie in mancher Hinsicht lehrreich sein dürften.

Tastversuche haben gezeigt, daß die Durchlässigkeit der Poren für Ionen und Moleküle noch weit größere Überraschungen bietet, doch konnten wir, wie gesagt, unsere Untersuchungen nicht fortführen, ja es war uns nicht einmal möglich, das Schrifttum zu berücksichtigen. Vielleicht bietet sich später Gelegenheit, alles Versäumte nachzuholen.

Als Filmbildner wählten wir für unsere Untersuchungen Chlorkautschuk (Pergut N der I.G.Farbenindurstrie). Dieser hat eine ausgeprägte Neigung zur Porenbildung, ist dabei aber quellfest, so daß die Durchlässigkeit der Poren unverfälscht zum Ausdruck kommt. Er hat weiter den Vorzug großer chemischer Beständigkeit, so daß man die verschiedensten Reagenzien durch die Poren wandern lassen kann, ohne eine chemische Beeinflussung des Chlorkautschukanstriches befürchten zu müssen. Die Zahl der Poren je Flächeneinheit liegt innerhalb vernünftiger Grenzen, die Poren sind gut zu beobachten und geben sich während erträglicher Versuchszeiten zu erkennen.

Ein Anstrich besteht nur ausnahmsweise aus einem einzigen Stoff. Gewöhnlich handelt es sich um Gemische, bei denen der eine Stoff diesem, der andere jenem Zweck dient. Die Vereinigung verschiedener Stoffe ist für ein technisch brauchbares Erzeugnis meist sogar notwendig. Wir haben deshalb außer Anstrichen aus reinem Chlorkautschuk vornehmlich solche untersucht, die noch fremde, in der Mehrzahl flüssige Stoffe (sogenannte Weichmacher) in wechselnden Mengen enthielten. Als Zusätze dienten vor allem in der Technik übliche Weichmacher, doch habenwir auchdie Wirkung anderer fester und flüssiger Stoffe untersucht sowie die Wirkung von eingepreßter Luft und von Titandioxyd als Pigment.

Als Untergrund für die Chlorkautschukanstriche wählten wir Polyvinylalkohol (Polyviol von A. Wacker, München), in den wir den In-

*) Prof. Röhrs ist im Februar 1945 durch eine Bombe ums Leben gekommen.

dikator einbetteten. Seine wässerige Lösung wurde auf Spiegelglasplatten aufgetragen, so daß bei undurchsichtigen Anstrichen der Farbumschlag des Indikators auch von der Plattenrückseite her beobachtet werden konnte. Polyvinylalkohol ist chemisch wenig reaktiv, nimmt die verschiedensten Indikatoren gut auf, ist farblos, bildet beim Auftrocknen eine klare, glatte Schicht und läßt Wasser schnell eindringen, so daß die Indikatoren gut ansprechen. Ein Nachteil liegt in seiner Neigung, Quellfalten zu bilden, d.h. beim Eindringen von Wasser sein Volumen zu vergrößern. Anfangs gebrauchten wir als Indikatorträger Methylzellulose statt Polyvinylalkohol, doch ist Methylzellulose weniger geeignet: Die Zahl der Indikatoren, die sie ohne Störung aufnimmt, ist geringer, sie trocknet nicht glatt und nicht klar auf und zeigt nach dem Auftrocknen eine mit der Zeit zunehmend saure Reaktion.

Als Indikator benutzten wir Methylrot. Es trocknet im Polyvinylalkohol gelb auf.

Als Reagenzflüssigkeit diente n/100 Salzsäure von Raumtemperatur, in die wir die Glasplatte mit der Indikatorschicht und dem darauf angebrachten Chlorkautschukanstrich einlegten.

Herstellung der Polyvinylalkohol-Methylrot-Lösung:

Man erwärmt 85 Teile Wasser auf rund 40° und streut von 15 Teilen Polyvinylalkohol etwa 5 Teile unter ständigem Umrühren ein. Dann steigert man die Temperatur langsam auf etwa 90° und setzt den Rest des Polyvinylalkohols in größeren Anteilen zu. In die erkaltete Lösung werden 10 Teile einer gesättigten alkoholischen Methylrot-Lösung und 5 Teile Butanol gegeben. (Das Butanol fördert die Benetzung, so daß sich die Indikatorschicht während des Trocknens nicht von einzelnen Stellen der Glasplatte zurückziehen kann.) Jetzt wird das Ganze etwa 2 Stunden mit einem kleinen Motor gerührt und anschließend zentrifugiert, damit sich ungelöste oder nur gequollene Teilchen absetzen.

Herstellung der Chlorkautschuklösungen:

80 Teile Lösungsmittel und 20 Teile Chlorkautschuk werden zusammengegeben und mehrmals umgeschüttelt. Die Lösung bleibt mehrere Tage stehen, damit sie „altert", und die Schmutzteilchen sich absetzen; zentrifugieren ist vorteilhaft.

Auch die Weichmacher werden im Verhältnis 80:20 mit Lösungsmittel verdünnt. Der Gehalt an nichtflüchtigem Bindemittel bleibt dann beim Mischen unverändert.

Herstellung der Indikatorschicht:

An den Längsrändern der waagerecht liegenden Spiegelglasplatte (13×18 qcm) werden 400 μ dicke Spione stramm aufgeklemmt, in die Nähe des oberen Plattenrandes eine ausreichende Menge der Polyvinylalkohol-Methylrot-Lösung gegeben und mit einem Metallineal ausgestrichen; das Lineal wird in einem Neigungswinkel von etwa 45° dreimal von oben nach unten gezogen. Die bei Zimmertemperatur getrocknete Schicht büßt ihre gute Beschaffenheit auch dann nicht ein, wenn sie im Ofen erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird.

Herstellung der Anstriche:

Die Chlorkautschuklösungen werden wie die Polyvinylalkohol-Methylrot-Lösung mit Hilfe von (meist 200 μ dicken) Spionen aufgebracht. Die trockenen Anstriche sind etwa 25 μ dick.

b) Vorversuche.

Um zu prüfen, wie sich die Indikatorschicht bewährt, führten wir unter anderem mit gleichsikkativierten aber verschieden stark polymerisierten Leinölstandölen einige Versuche aus sowie mit lufttrocknenden Öllacken, bei denen das Verhältnis Öl:Harz wechselte. Alle Anstriche ließen wir zwei Tage an der Zimmerluft trocknen.

Die Versuche verliefen einwandfrei, lediglich die Ränder der Anstriche mußten mit aufgeklebten Leukoplaststreifen besonders geschützt werden, damit sie nicht in der n/100 Salzsäure quollen und sich vom Glas ablösten. Bei den Öllackanstrichen färbte sich die Indikatorschicht um so schneller rot, je größer der Ölgehalt der Lackschicht war. Die Quellgeschwindigkeit der Standölschichten sowie die Zahl der Poren je Flächeneinheit waren um so geringer, je höher der Polymerisationsgrad des Öles war. Die Zeit, die zwischen dem Einlegen des Anstriches in die verdünnte Salzsäure und der Rötung der Indikatorschicht verging, nahm mit der Dicke der Anstrichschichten zu.

Nach den Ergebnissen der Vorversuche zu schließen ist das Untersuchungsverfahren also einwandfrei. Es sei noch bemerkt, daß sich der Vorgang des Quellens besser verfolgen läßt, wenn an die Stelle von Methylrot ein Universalindikator tritt.

II. Praktischer Teil

A. Chlorkautschukanstriche, an der Luft angetrocknet und im Wärmeschrank durchgetrocknet.

a) Einfluß der Art des Lösungsmittels.

Wir lösten Chlorkautschuk in 9 verschiedenen Lösungsmitteln, trugen die Lösungen auf dem Indikatoruntergrund in 200 μ dicker Schicht auf und trockneten sie $3^1/_2$ Stunden bei 55° im Ventilatorwärmeschrank.

Dann legten wir die Anstriche in n/100 Salzsäure und bestimmten nach 1 Stunde und 5 Stunden mit bloßem Auge die Zahl der je Quadratdezimeter in der Indikatorschicht entstandenen roten Flecke (Tabelle I).

Wie die Tabelle I zeigt, wird die Porenbildung vom Lösungsmittel stark beeinflußt, d. h. die Schutzwirkung eines Anstriches hängt ganz wesentlich von dem — schon verdunsteten! — Lösungsmittel ab. Daß dabei die Verdunstungs-

Tabelle I. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von der Art des Lösungsmittels.

Nr.	Lösungsmittel	Porenzahl nach Stunden 1	5
1	Zyklohexylazetat . . .	15	30
2	Äthylazetat	40	65
3	Zyklohexanon	80	130
4	Toluol	90	180
5	Butylazetat	90	250
6	Methyläthylketon . . .	110	250
7	Methylglykolazetat . . .	150	250
8	Glykolmonoäthyläther .	220	350
9	Xylol	220	350

geschwindigkeit nicht maßgebend ist, zeigt der Vergleich der beiden günstigsten Lösungsmittel Zyklohexylazetat und Äthylazetat (Versuch Nr. 1 und 2), deren Verdunstungsgeschwindigeiten sich wie 1 : 215 verhalten.

Die Trocknungszeit von $3^1/_2$ Stunden (bei 55^0) ist so kurz, daß Reste von Lösungsmitteln im Chlorkautschukanstrich zurückbleiben. Möglicherweise ist also die Wasserlöslichkeit dieser Lösungsmittelreste für die Porenzahl ausschlaggebend. Der Vergleich von Versuch Nr. 8 und 9 zeigt, daß diese Annahme nicht zutrifft: Das Lösungsmittel von Versuch Nr. 8 ist in Wasser löslich, das von Versuch Nr. 9 unlöslich, und trotzdem wird in beiden Fällen dieselbe Porenzahl gezählt.

Daß aber die Lösungsmittelreste bei längeren Benetzungszeiten für die Durchlässigkeit der Anstriche nicht belanglos sind, kann aus drei Beobachtungen geschlossen werden.

1. Die meisten Anstriche ließen bei einer Benetzungszeit von 25 Stunden die verdünnte Salzsäure an so vielen und so dicht beieinanderliegenden Stellen durch, daß sich die Indikatorschicht gleichmäßig rötete.

2. Einige Anstriche waren nach 25 Stunden gleichmäßig trübe, d. h. die Anstriche waren an allen Stellen mit Wasser durchtränkt. (Es trübten sich u. a. die Anstriche Nr. 7, 8 und 9, während der Anstrich Nr. 1 merkwürdigerweise klar blieb, obwohl auch das Lösungsmittel von 1 nur langsam verdunstet.)

3. Beide Erscheinungen blieben aus, wenn die Anstriche längere Zeit im Wärmeschrank durchgetrocknet waren.

Die Tabelle I zeigt, daß es „grobe" und „feine" Poren gibt; solche, durch die das angesäuerte Wasser schnell und solche, durch die es nur langsam hindurchdringen kann. Dabei bleibt allerdings die Frage offen, ob nicht ein Teil der schwer durchdringbaren Poren erst durch die Einwirkung des Wassers entsteht. Daß die groben und feinen Poren voneinander unabhängig sind, zeigen unter anderem die Versuche Nr. 4 und 5: Wenn die Benetzungszeit von 1 Stunde auf 5 Stunden steigt, steigt die Porenzahl bei Versuch Nr. 4 von 90 auf 180, bei Versuch Nr. 5 aber von 90 gleich auf 250.

Bei so großen Porenzahlen konnte natürlich nicht die gesamte der verdünnten Salzsäure ausgesetzte Fläche von 160 qcm ausgezählt werden. In solchen Fällen wurde auf den Anstrich ein kleiner Rahmen mit der lichten Weite 2×4 cm aufgesetzt und die Zahl der innerhalb dieses Rahmens erscheinenden roten Punkte gezählt. Die Zählung wurde an verschiedenen Stellen des Anstriches wiederholt und aus den Mittelwerten die Zahl der Poren je Quadratdezimeter errechnet.

b) Einfluß der Art des Weichmachers.

Wenn sich schon die verdunstenden Lösungsmittel in der Porigkeit der Anstriche deutlich bemerkbar machten, so mußte mit einer noch stärkeren Wirkung der nichtverdunstenden Weichmacher gerechnet werden. Wir versetzten die Chlorkautschuklösung mit verschiedenen Weichmachern, und zwar in der verhältnismäßig großen Menge von 25 Teilen Weichmacher auf 75 Teile Chlorkautschuk. Als Lösungsmittel gebrauchten wir die beiden wenig porenbildenden Ester Äthylazetet und Zyklohexylazetat sowie

Tabelle II. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von der Art des Weichmachers.

Weichmachermenge: 25 Proz. im Anstrich. Trocknung: an der Zimmerluft.

Nr.	Weichmacher	Trockengrad des Anstrichs	I Äthylazetat. Porenzahl nach Stunden 1	5	25	II Zyklohexylazetat. Porenzahl nach Stunden 1	5	25	III Methyläthylketon. Porenzahl nach Stunden 1	5	25
10	—	völlig trocken	1	40	viel	3	20	viel	10	150	viel
11	Clophen A 60	völlig trocken	2	4	20	6	10	30	0	1	50
12	T-Öl	eben trocken	20	30	60	40	45	70	10	15	20
13	Trikresylphosphat . .	fast trocken	10	70	>300	25	40	90	30	40	90
14	Dibutylphthalat . .	klebrig	300	viel	viel	>300	viel	viel	>300	viel	viel
15	Cetamoll Q*)	völlig trocken	70	>300	viel	>300	viel	viel	>300	viel	viel

*) Der Anstrich ist trübe.

das stark porenbildende Methyläthylketon. Alle Anstriche wurden an der Zimmerluft angetrocknet und dann28Stunden bei 55° von den Lösungsmittelresten im Ventilatorwärmeschrank befreit. (Durch die Nachbehandlung im Ventilatorwärmeschrank entstehen keine neuen Poren, wie besondere Versuche zeigten.) In Tabelle II sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben.

Die Versuchsreihe ist insofern nicht einwandfrei, als die Weichmachermenge so reichlich bemessen ist, daß einige Anstriche zu weich blieben; der Anstrich mit Dibutylphthalat war sogar noch klebrig. Trotz dieses Fehlers bringt die Versuchsreihe wissenswerte Einzelheiten:

Der Vergleich von Versuch Nr. 10 und 11 zeigt, daß durch Weichmacherzusatz die Porenzahl wesentlich herabgesetzt wedren kann. Diese Wirkung des Weichmachers ist besonders deutlich, wenn die verdünnte Salzsäure 25 Stunden lang einwirkt: Der weichmacherfreie Anstrich Nr.10 hat dann so viel Poren, daß sie nicht mehr gut gezählt werden können, der Anstrich Nr.11 mit Clophen A60 (chloriertem Biphenyl) hat dagegen je nach Lösungsmittel nur 20 bis 50 Poren je Quadratdezimeter.

Der klebrige Anstrich Nr. 14 weist schon nach einstündiger Einwirkung der n/100 Salzsäure eine sehr große Zahl von Poren auf. Die verdünnte Salzsäure ist also imstande, den nichtgetrockneten, zähen Anstrich innerhalb 1 Stunde an vielen Stellen zu durchdringen. (Da der Anstrich nicht fest war, weiteten sich die einzelnen Poren schnell zu kreisrunden Flächen, die ineinander übergingen. Nach 25 Stunden waren von dem Anstrich nur noch einzelne etwa 1 cm voneinander entfernte rötlich gefärbte Tröpfchen übriggeblieben.)

Der trübe Anstrich 15 ist so porös, daß das Wasser ihn in kurzer Zeit an unzähligen Stellen durchdringen kann. Die Unverträglichkeit des Weichmachers (Cetamoll Q ist ein chlorhaltiges Trialkylphosphat) mit Chlorkautschuk hat also eine Zunahme der Wasserdurchlässigkeit zur Folge.

Die Anstriche Nr. 12 und 13 zeigen, daß sehr weiche Anstriche nicht zu quellen brauchen: Es trat keine gleichmäßige Rötung der Indikatorschicht ein, auch ist die Zahl der durchlässigen Stellen nach 25 Stunden noch verhältnismäßig klein.

Der Vergleich der Spalten I und II zeigt wieder, daß die Verdunstungszeit des Lösungsmittels keine Rolle zu spielen braucht.

Die Spalte III zeigt, daß auch der Einfluß eines die Porigkeit fördernden Lösungsmittels durch den Weichmacherzusatz unterdrückt werden kann.

Der Vergleich von Versuch Nr. 11 mit 12 (Spalte III) zeigt, daß die verschiedenen Weichmacher „grobe" und „feine" Poren in verschiedenen Anteilen entstehen lassen: Wenn die Einwirkungszeit der vedrünnten Salzsäure von 5 Stunden auf 25 Stunden zunimmt, steigt die Porenzahl bei Clophen A 60 von 1 auf 50, bei T-Öl aber nur von 15 auf 20.

c) Einfluß der Art und Menge des Weichmachers.

1. Mittlere Porenzahlen, Lösungsmittel: Äthylazetat. War bisher festgestellt worden (Versuch Nr. 10 bis 15), daß die Art des Weichmachers die Porigkeit eines Chlorkautschukanstriches beeinflußt, so sollte nun untersucht werden, wie sich die Menge des Weichmachers bemerkbar macht. Zu diesem Zweck wurden Reihen mit 0, 5, 10, 15, 25 Proz. Weichmacher im Anstrich untersucht. Als Lösungsmittel diente Äthylazetat. Die 200 μ dicke Schicht der Chlorkautschuklösung wurde an der Zimmerluft angetrocknet und bei 55° C im Ventilatorwärmeschrank 28 Stunden durchgetrocknet. Die Indikatorschicht trocknete wie bei den Versuchen Nr. 10 bis 15 an der Zimmerluft.

Trotz sorgfältiger Arbeit ließen sich die nach 1, 5 und 25 Stunden festgestellten Porenzahlen nicht gut wiederholen. Es wurde deshalb jeder Versuch dreimal ausgeführt und die mittlere Porenzahl für jede Benetzungsdauer errechnet. Um den Einfluß der Weichmachermenge möglichst fehlerlos darzustellen, mittelten wir die mittleren Porenzahlen noch einmal (und zwar aus bestimmten Gründen geometrisch) und trugen diese Mittelwerte gegen den Hundertsatz Weichmacher graphisch auf (Abb. 1).

Die Abb. 1 läßt folgendes erkennen:

Die Menge des Weichmachers beeinflußt die Porenzahl stark.

Der Einfluß ist je nach der Art des Weichmachers verschieden.

Bei wachsenden Mengen Weichmacher kann die Zahl der Poren wieder zunehmen.

Die Zahl der Poren, die durch den Zusatz von Weichmacher verschwinden, ist bei geringen Zusätzen besonders groß. 5 Proz. Weichmacher genügen, um rund 100 Poren verschwinden zu lassen, eine Erhöhung der Weichmachermenge um weitere 5 Proz. führt nur noch zum Verschwinden von knapp 50 Poren usw.

Die Reihenfolge, in der die verschiedenen Weichmacher wirksam sind, ändert sich mit der Weichmachermenge. Zum Beispiel ist Clophen A 60 bei geringen Zusätzen nur mittelmäßig wirksam, aber besonders wirksam bei größeren Zusätzen. (Bei 25 Proz. Clophen werden auf einer Fläche von 1 qdm nur noch 7 Poren gezählt

gegenüber 230 Poren beim weichmacherfreien Anstrich.)

Die wirksamste Weichmachermenge hängt von der Art des Weichmachers ab. Zum Beispiel ist Trikresylphosphat am wirksamsten, wenn es etwa 12 Proz. des Anstriches ausmacht; bei Clophen liegt das Optimum — später angestellte Versuche haben das gezeigt — bei etwa 25 Proz., bei Dibutylphthalat jenseits eines Gehaltes von 15 Proz.

2. Mittlere Porenzahl, Lösungsmittel: Zyklohexylazetat. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Porenzahlen vom Weichmachergehalt, wenn Zyklohexylazetat an die Stelle von Äthylazetat tritt.

Wieder gibt sich der Einfluß der Art und Menge des Weichmachers deutlich zu erkennen: Der vergleichsweise starke Abfall der Porenzahl bei kleinen Weichmachermengen, die Abhängigkeit des wirksamsten Weichmachergehaltes von der Weichmachersorte und die Abhängigkeit der Reihenfolge, in der Weichmacher wirksam sind, von der Weichmachermenge.

Darüber hinaus können wir neue Feststellungen machen: Zyklohexylazetat läßt weniger Poren entstehen als Äthylazetat. (Eine Ausnahme bilden die Anstriche mit einem Gehalt von mehr als 15 Proz. Clophen A 60, die gerade dann weniger Poren haben, wenn sie aus Äthylazetatlösungen hervorgegangen sind; siehe auch Abb. 3.)

Trikresylphosphat, das in Äthylazetatlösungen bis zu einem Gehalt von etwa 10 Proz. im Anstrich verhältnismäßig wenig Poren liefert, wirkt in Zyklohexylazetatlösung nur mittelmäßig.

T-Öl gibt in Zyklohexylazetatlösungen bei einer Menge von 18 Proz. des Anstriches die wenigsten Poren; in Äthylazetatlösungen kommt es bis zu einer Menge von 25 Proz. noch nicht zur Ausbildung eines Porenminimums.

Ein Vergleich, der aus Äthylazetat- und Zyklohexylazetatlösungen hervorgegangenen Anstriche zeigt also, daß sich der Einfluß des Weichmachers und der des Lösungsmittels nicht einfach addieren. Zur Verdeutlichung des Gesagten ist in Abb. 3 auf der Waagerechten der Weichmachergehalt der Anstriche aufgetragen und auf der Senkrechten das Verhältnis der Porenzahlen, die bei den Anstrichen aus Äthylazetatlösungen und Zyklohexylazetatlösungen festgestellt worden sind.

Der verschiedene Verlauf der Kurven zeigt, wie verwickelt die Erscheinungen sind. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Porenzahl hängt nicht nur von der Art des Weichmachers, sondern in unübersichtlicher Weise auch von dessen Menge ab; im Durchschnitt nimmt der Einfluß des Lösungsmittels ab, wenn die Weichmachermenge steigt.

Bevor weitere Einzelheiten besprochen werden, sei noch ein Wort über die Mittelwertbildung gesagt. Die in Abb. 1 und 2 dargestellten Kurven sind nicht aus arithmetischen, sondern aus geometrischen Mittelwerten entstanden. Wir haben das geometrische Mittel aus folgendem Grunde gewählt. Wenn zwei Anstriche zwei verschiedene Weichmacher I und II enthalten und die Zahl der Poren verschieden ist, so fragt man nicht so sehr: „Wie groß ist die Differenz der Porenzahlen?“ man fragt vielmehr: „Wievielmal soviel Poren sind beim Weichmacher I als beim Weichmacher II vorhanden?“ Wenn wir nun denselben

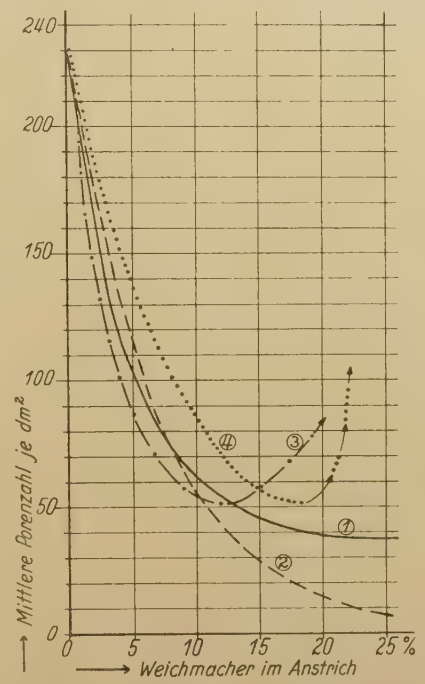


Abb. 1. Einfluß des Weichmachers auf die mittlere Porenzahl je dm²
Lösungsmittel: Äthylazetat.
Trocknung: An der Zimmerluft.
1 ———— „T-Öl“.
2 — — — — „Clophen A 60“.
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

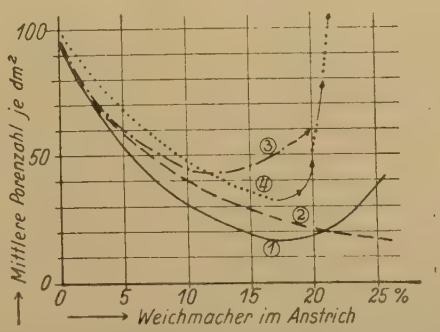


Abb. 2. Einfluß des Weichmachers auf die mittlere Porenzahl je dm².
Lösungsmittel: Zyklohexylazetat.
Trocknung: An der Zimmerluft.
1 ———— „T-Öl“.
2 — — — — „Clophen A 60“.
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

Versuch dreimal mit Weichmacher I und II ausführen und das so, daß die beiden Anstriche mit den beiden Weichmachern zur gleichen Zeit unter genau gleichen äußeren Bedingungen entstehen, aber bei der ersten und zweiten Wiederholung unter etwas anderen Be-

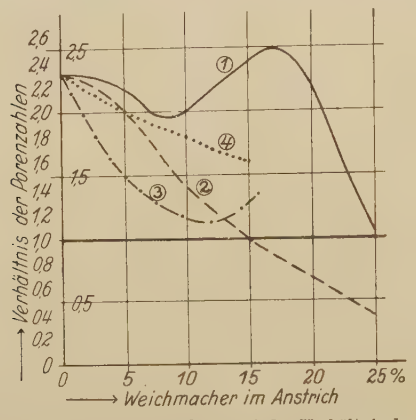


Abb. 3. Einfluß des Weichmachers auf das Verhältnis der Porenzahlen: Anstriche aus Äthylazetatlösungen / Anstriche aus Zyklohexylazetatlösungen.
Trocknung: An der Zimmerluft.
1 ——— „T-Öl".
2 — — — — „Clophen A 60".
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

dingungen, so bekommen wir nur dann einen vernünftigen Quotienten aus den Mittelwerten, wenn diese geometrische Mittelwerte sind. Es interessiert doch der Bruch P/p ($P =$ Porenzahl beim Weichmacher I und $p =$ Porenzahl beim Weichmacher II)

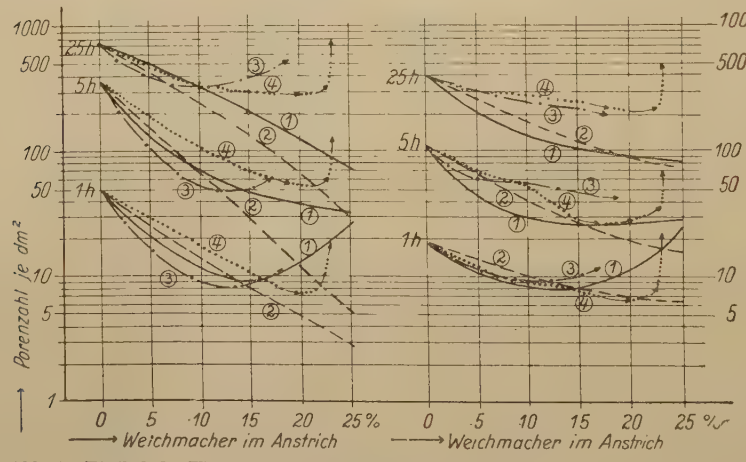


Abb. 4. Einfluß des Weichmachers auf die nach 1, 5 und 25 Stunden Benetzungsdauer je dm² festgestellten Porenzahlen.
Lösungsmittel:
a) Äthylazetat b) Zyklohexylazetat
Trocknung: An der Zimmerluft.
1 ——— „T-Öl".
2 — — — — „Clophen A 60".
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

für jeden einzelnen Versuch, und dieser kommt wohl in dem Quotienten

$$\sqrt[3]{P_1 \times P_2 \times P_3 / p_1 \times p_2 \times p_3}$$

gut zum Ausdruck, nicht aber in dem Quotienten $(P_1 + P_2 + P_3)/(p_1 + p_2 + p_3)$. Es möge z. B. beim dritten Versuch sowohl P_3 als auch p_3 verhältnismäßig klein ausfallen, dann kann der Bruch P_3/p_3 sowohl groß als auch klein sein; beim arithmetischen Mittel verschwindet im Zähler P_3 im Verhältnis zu P_1 und P_2 und im Nenner p_3 im Verhältnis zu p_1 und p_2, d. h. der dritte Versuch kommt nur untergeordnet zum Ausdruck. Nicht so beim geometrischen Mittel: Hier ist die absolute Größe P_3 und p_3 völlig belanglos, aber der interessierende Bruch P_3/p_3 kommt voll zur Geltung.

Was für die Weichmachersorten gilt, gilt ebenso für die Weichmachermengen und die Benetzungszeiten; es gilt immer dann, wenn nicht die Zahlen als solche, sondern ihre Verhältnisse das Hauptinteresse haben.

3. Einfluß der Benetzungsdauer. Anhand der Abb. 1 und 2 haben wir festgestellt, wie sich die Art und Menge des Weichmachers sowie die Art des Lösungsmittels in den über 1, 5 und 25 Stunden gemittelten Porenzahlen auswirken. Wie sich die Weichmachermengen in den nicht über die Stunden gemittelten Porenzahlen ausdrücken, zeigt Abb. 4. (Wegen der Übersichtlichkeit ist die Porenzahl im logarithmischen Maßstab aufgetragen.)

Betrachten wir zunächst die Porenzahlkurven der aus Äthylazetatlösungen hervorgegangenen Anstrichen (Abb. 4a). Folgende Feststellungen können wir machen:

Die Kurvenzüge, die nach den Benetzungszeiten von 1, 5 und 25 Stunden gewonnen werden, laufen annähernd parallel, d. h. die relative Verminderung der Porenzahl, die durch den Zusatz von Weichmachern bewirkt wird, ist in grober Annäherung unabhängig von der Benetzungsdauer.

Die relative Lage der zu den verschiedenen Weichmachern gehörenden Kurvenzüge ist von der Benetzungsdauer abhängig, d. h. der eine Weichmacher bildet verhältnismäßig mehr schlecht durchlässige Poren als der andere.

Die wirksamste Weichmachermenge ist abhängig von der Benetzungsdauer (vergleiche besonders die T—Öl-Kurven), d. h. der Anteil vergleichsweise schlecht durchlässiger Poren ist abhängig von der Weichmachermenge.

Abb. 4b, die die Porenzahlkurven der Anstriche wiedergibt, die aus Zyklohexylazetatlösungen hervorgegangen sind, führt zu den gleichen Feststellungen, doch lassen sie noch eine Besonderheit erkennen: Der Verlauf der Trikresylphosphat- und Dibutylphthalatkurven ist nicht

eintönig; es kommt zur Ausbildung von Wendepunkten. (Wenn dieser Kurvenverlauf reell ist, so ist daraus zu schließen, daß sich die Anstricheigenschaften bei steigendem Gehalt an Weichmacher nicht eintönig zu ändern brauchen.)

Der Einfluß der Benetzungsdauer wird in den Abb. 5 und 6 unmittelbar dargestellt.

Das Verhältnis der Porenzahlen nach den Benetzungszeiten von 5 Stunden und 1 Stunde sowie 25 Stunden und 5 Stunden wird vom Weichmachergehalt der Anstriche und von der Art des Weichmachers stark beeinflußt; die Anstriche aus Äthylazetatlösungen zeigen das ebenso wie die aus Zyklohexylazetatlösungen. Daß jedoch auch das Lösungsmittel auf den Anstieg der Porenzahlen wirkt, d. h. auf das Verhältnis der Anzahl „feiner" Poren zur Anzahl „grober" Poren je Quadratdezimeter, zeigt ein Vergleich der Abb. 5 und 6. Offenbar wirkt Zyklohexylazetat ausgleichend, denn die Kurven der Abbildung 6b laufen dichter beieinander als die der Abb. 5b, ja sie laufen sogar (bis auf die Kurve 4) einigermaßen waagerecht, d. h. auch von größeren Mengen Weichmacher wird das Verhältnis der Anzahl „feiner" zur Anzahl „grober" Poren nur wenig beeinflußt.

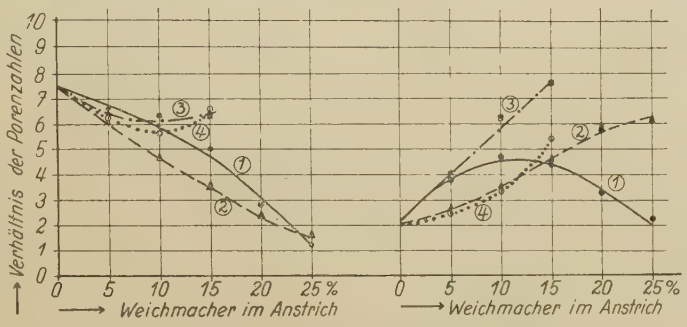


Abb. 5. Einfluß des Weichmachers auf das Verhältnis der nach 1, 5 und 25 Stunden Benetzungsdauer je dm² festgestellten Porenzahlen.
Verhältnis der Benetzungsdauer:
a) 5 Stunden / 1 Stunde b) 25 Stunden / 5 Stunden
Trocknung: An der Zimmerluft.
Lösungsmittel: Äthylazetat.
1 ———— „T-Öl".
2 — — — — „Clophen A 60".
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

Diese ausgleichende Wirkung des Zyklohexylazetats konnten wir schon früher beobachten: Der absolute Wert der mittleren Porenzahl je Quadratdezimeter wurde durch die Weichmacher weniger beeinflußt, wenn Zyklohexylazetat (Abb. 2) statt Äthylazetat (Abb. 1) als Lösungsmittel diente.

d) Einfluß des Wassergehaltes der Indikatorschicht.

Auffallenderweise war die Übereinstimmung der Porenzahlen von Doppelbestimmungen immer dann gut, wenn zwei Platten gleichzeitig nebeneinander fertiggestellt waren, ließ aber mitunter sehr zu wünschen übrig, wenn ein Versuch an einem späteren Tage wiederholt wurde. Demnach mußten bisher nicht erfaßte Umstände die Porenbildung beeinflussen. War es der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, der sich — besonders über den Weg der hydrophilen Indikatorschicht — bemerkbar machte? Um das zu untersuchen, versahen wir zwei Glasplatten, wie üblich, mit einer 400 μ dicken Schicht der Polyvinylalkohol-Indikatorlösung, trockneten aber die eine Platte (Nr. 16) 48 Stunden an der Luft und die andere Platte (Nr. 17) 6 Stunden im Ventilatorwärmeschrank bei 55°. Dann überzogen wir in der gewohnten Weise die Schichten mit clophenhaltigen Chlorkautschuklösungen, trockneten sie an der Zimmerluft an und im Ventilatorwärmeschrank durch und bestimmten die Porenzahl (Tabelle III).

Der Einfluß der Trocknung und damit des Wassergehaltes der Indikatorschicht ist deutlich. Es fällt auf, daß die im Wärmeschrank getrock-

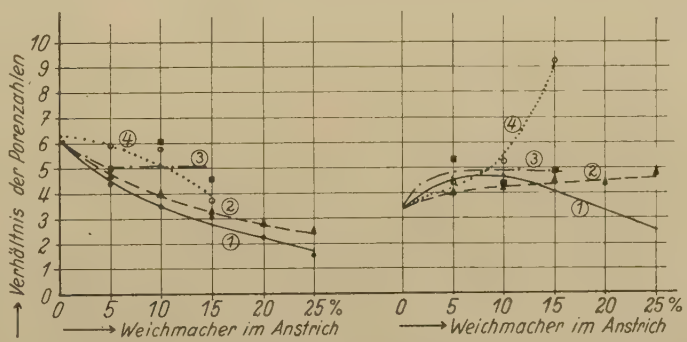


Abb. 6. Einfluß des Weichmachers auf das Verhältnis der nach 1, 5 und 25 Stunden Benetzungsdauer je dm² festgestellten Porenzahlen.
Verhältnis der Benetzungsdauer:
a) 5 Stunden / 1 Stunde b) 25 Stunden / 5 Stunden
Lösungsmittel: Zyklohexylazetat.
Trocknung: An der Zimmerluft.
1 ———— „T-Öl".
2 — — — — „Clophen A 60".
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

nete Indikatorschicht mehr Poren als die an der Luft getrocknete hervorruft.

Wir führten den Versuch noch einmal in etwas abgeänderter Weise aus, und zwar trockneten wir jetzt vier mit der Indikatorschicht versehene Platten verschieden lange im Ventilatorschrank bei 55° C. Es blieb im Wärmeschrank die Platte

Tabelle III. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von der Trocknung der Indikatorschicht.

Nr.	Trocknung	Porenzahl nach Stunden 1	5	25
16	Zimmerluft	3	30	160
17	Wärmeschrank (55°) .	12	75	300

Nr. 18, bis die Schicht eben trocken war,
Nr. 19 $^1/_2$ Stunde länger,
Nr. 20 noch $^1/_2$ Stunde länger,
Nr. 21 noch 28 Stunden länger.

Unmittelbar nach dem Abkühlen wurden die Indikatorschichten mit einer trikresylphosphathaltigen Lösung von Chlorkautschuk in Benzol überzogen. Die an der Zimmerluft angetrockneten Anstrichschichten wurden 28 Stunden lang im Wärmeschrank auf 55° erwärmt und dann auf Poren untersucht (Tabelle IV).

Tabelle IV. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von der Trocknung der Indikatorschicht.

Weichmacher: 15 Proz. Trikresylphosphat im Anstrich. Lösungsmittel: Benzol. Trocknung: An der Zimmerluft.

Nr.	Trocknung bei 55°	Porenzahl nach Stunden 1	5	25
18	eben trocken	25	35	70
19	$^1/_2$ Stunde länger . .	6	20	55
20	1 Stunde länger . . .	20	30	45
21	28 Stunden länger .	12	75	250

Wieder zählen wir bei der am besten getrockneten Indikatorschicht die meisten Poren. Dieses Ergebnis muß um so mehr überraschen, als ja Chlorkautschukanstriche besonders wenig wasserdurchlässig sind, unter dem Anstrich befindliches Wasser (Platte 18!) also besonders viele Poren hervorrufen sollte.

B. Chlorkautschukanstriche, im Klimakasten angetrocknet und im Wärmeschrank durchgetrocknet.

a) Versuchsdurchführung.

Bei der großen Empfindlichkeit, mit der die Zahl der Poren auf Änderungen der Versuchsbedingungen anspricht, hielten wir es für richtig, alle wichtigen Versuche unter ganz bestimmten Trocknungsbedingungen noch einmal auszuführen. Als „Klimaraum" benützten wir einen großen Glaskasten[1]), durch den wir Luft mit konstanter, kleiner Strömungsgeschwindigkeit leiteten, so daß die Lösungsmitteldämpfe gleichmäßig langsam abgeführt wurden. Bevor die Luft in den Kasten eintrat, durchströmte sie eine Waschflasche mit konzentrierter Kochsalzlösung und anschließend eine Flasche mit Glaswolle, die mitgerissene Flüssigkeitsteilchen abfangen sollte. Die in den Kasten eintretende Luft war etwa 17° warm und hatte eine relative Feuchtigkeit von 80 Proz. Es wurden jedesmal acht Anstriche gleichzeitig getrocknet.

Auch die auf den Spiegelglasplatten ausgebreitete Polyvinylalkohol-Methylrotlösung ließen wir bei diesen Versuchen stets unter denselben Bedingungen trocknen; die Temperatur betrug 20°, die relative Luftfeuchtigkeit 65 Proz.[2]), die Trockendauer 18 Stunden. Auf die unter diesen Bedingungen entstandene Indikatorschicht wurden die Chlorkautschuklösungen aufgetragen und im Glaskasten angetrocknet. Die angetrockneten Anstriche kamen dann in den Ventilatorwärmeschrank, wo sie 28 Stunden bei 55° durchgetrocknet wurden. Alle Versuche wurden zweimal ausgeführt, nur die Versuche mit Clophen A60 als Weichmacher einmal.

b) Einfluß der Art und Menge des Weichmachers, mittlere Porenzahlen, Einfluß der Benetzungsdauer.

Abb. 7 zeigt — genau wie Abb. 1 — die Abhängigkeit der mittleren Porenzahl vom Weichmacher.

Ein Vergleich der beiden Bilder zeigt, wie sehr die Porenzahlen von den Trocknungsbedingungen abhängen; besonders fällt der tiefliegende Porenbeginn (0 Proz. Weichmacher) von Abb. 7 auf. Offenbar wirkt die verlangsamte Trocknung der Äthylazetatlösungen der Porenbildung entgegen.

Auf Abb. 7 ist weiter auffällig, daß die Porenzahlen bei geringen Weichmachergehalten auseinanderstreben, und daß Trikresylphosphat und Dibutylphthalat in Mengen von 5 Proz. praktisch unwirksam sind. Der Einfluß der Weichmachermenge auf die Porenbildung hängt also wesentlich von den Trocknungsbedingungen ab.

Auch die Reihenfolge, in der die verschiedenen Weichmacher wirksam sind, wird von den Trocknungsbedingungen beeinflußt, wie u. a. die Trikresylphosphat- und Clophen-Kurven der Abb. 1 und 7 lehren. Im übrigen führt Abb. 7 zu den gleichen grundsätzlichen Feststellungen wie Abb. 1.

Wie Abb. 7 der Abb. 1 entspricht, so Abb. 8 der Abb. 2.

[1]) Der Glaskasten wurde uns freundlicherweise von G. Zeidler, Lack- und Farbenlaboratorium, Berlin, zur Verfügung gestellt.

[2]) Wir sind P. Eckert, Leiter der Textilchemischen Abteilung der Technischen Hochschule Berlin, für die liebenswürdige Bereitstellung eines Klimaraumes zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Ein Vergleich dieser beiden Abb. ist völlig überraschend; nur ein Merkmal haben die Kurvenzüge der Abbildungen gemein: Minima, die bei verschiedenen Weichmachergehalten auftreten. Im übrigen unterscheiden sich die Kurven grundlegend voneinander, wie besonders eindringlich aus dem Verlauf der Kurven hervorgeht, die zu den T-Öl und Clophen A 60 enthaltenden Anstrichen gehören. Eine Verminderung der Porenzahl ist überhaupt nur noch angedeutet. Unter den Trocknungsbedingungen des Glaskastens bewirken also Weichmacherzusätze, sofern Zyklohexylazetat als Lösungsmittel dient, nur eine belanglose Herabsetzung der Porenzahl.

Sehr wahrscheinlich hängt diese Feststellung eng mit der Tatsache zusammen, daß die Anstriche im Kasten selbst dann noch mehrere Stunden zu ihrer Verfestigung gebrauchten, wenn wir die ersten Anteile des Lösungsmittels an der Zimmerluft entweichen ließen.

Aus einem Vergleich der Abb. 7 und 1 ergab sich, daß die verlangsamte Trocknung bei Chlorkautschuk-Äthylazetat-Lösungen zu einer Verminderung der Porenzahlen führt. Ein Vergleich der Abb. 8 und 2 zeigt, daß bei Zyklohexylazetatlösungen die Porenzahl nur dann durch die verlangsamte Trocknung herabgesetzt wird, wenn kein oder wenig Weichmacher (< 10 Proz.) im Anstrich ist. Bei den weichmacherreicheren Anstrichen aus Zyklohexylazetatlösungen entstehen sogar umgekehrt gerade mehr Poren, wenn man die Trocknung verlangsamt.

Bei den an der Zimmerluft getrockneten Anstrichen (Abb. 1 und 2) hatten wir gesehen, daß Äthylazetat als Lösungsmittel mehr Poren bil et als Zyklohexylazetat, und daß nur bei großen Weichmachermengen Ausnahmen beobachtet werden. Bei den Versuchen im Klimakasten (Abb. 7 und 8) ist das anders; hier bildet Äthylazetat mehr Poren, wenn kein oder wenig Weichmacher (< 10 Proz.) im Anstrich ist, während bei allen weichmacherreicheren Anstrichen gerade umgekehrt Zyklohexylazetat mehr Poren bildet als Äthylazetat.

Abb. 9, auf der die Porenzahlen nach 1, 5 und 25 Stunden Benetzungsdauer in gesonderten Kurven dargestellt sind, führt zu denselben Aussagen wie Abb. 4.

Die relative Herabsetzung der Porenzahl, die durch Weichmacherzusätze bewirkt wird, ist in grober Annäherung unabhängig von der Benetzungsdauer; der eine Weichmacher bildet verhältnismäßig mehr „feine", erst nach längerer Benetzungsdauer erkennbare Poren als der andere; der Anteil „feiner" Poren ist abhängig von der Weichmachermenge; die Porenbildung ändert sich bei steigenden Weichmachermengen nicht eintönig.

Die Abb. 10 und 11 entsprechen den Abb. 5 und 6.

Der Vergleich der Abb. 5 mit 10 und 6 mit 11 zeigt wieder den starken Einfluß der Trocknungsbedingungen, und wieder kommt der besonders starke Einfluß auf die Zyklohexyzetatlösungen

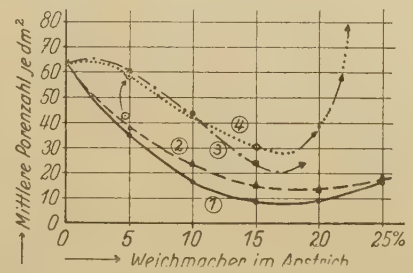


Abb. 7. Einfluß des Weichmachers auf die mittlere Porenzahl je dm²
Lösungsmittel: Äthylazetat.
Trocknung: An der Zimmerluft.
1 ———— „T-Öl".
2 — —. — — „Clophen A 60".
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

klar zum Ausdruck. Die Kurven der Abb. 11 verlaufen völlig anders als die der Abb. 6: Sie verlaufen verhältnismäßig niedrig, d. h. die Porenzahl steigt verhältnismäßig wenig an, wenn die Benetzungsdauer zunimmt, vor allem aber laufen sie sehr dicht beieinander und zugleich nur wenig zur Waagerechten geneigt.

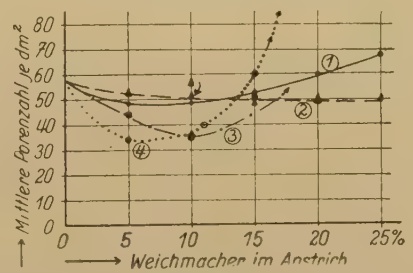


Abb. 8. Einfluß des Weichmachers auf die mittlere Porenzahl je dm².
Lösungsmittel: Äthylazetat.
Trocknung: Im Klimakasten.
1 – – – – „T-Öl".
2 — — — — „Clophen A 60".
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

Einerlei also, ob man die Porenzahlen als solche betrachtet, oder ihr Ansteigen mit der Benetzungsdauer — man wird zu demselben Ergebnis geführt: Die verzögerte Trocknung in der langsam strömenden Luft des Klimakastens setzt die Wirkung herab, die die Weichmacher auf die Porenbildung ausüben. Bei Lösungen von Chlorkautschuk in Zyklohexylazetat ist diese Erscheinung so ausgeprägt, daß es für die Porenbildung von untergeordneter Bedeutung ist, ob im Anstrich Weichmacher zugegen ist oder nicht.

c) Kritik der Versuchsergebnisse.

Man könnte gegen die Ausdeutung der Kurven einwenden, sie seien zu ungenau, als daß die Deutungen für „wahr" angesehen werden könnten, und man könnte diesen Einwand durch den Hinweis bekräftigen, wie mangelhaft sich der eine und andere Wert den Kurvenzügen anpaßt. In der Tat sind diese „Ausreißer" (durch Pfeile gekennzeichnet) bedenklich, und die Bedenklichkeit wird dadurch noch unterstrichen, daß die Fehlbestimmungen kaum erklärt werden können und sogar bei Mittelwerten auftreten (siehe Abbildung 7 und 8).

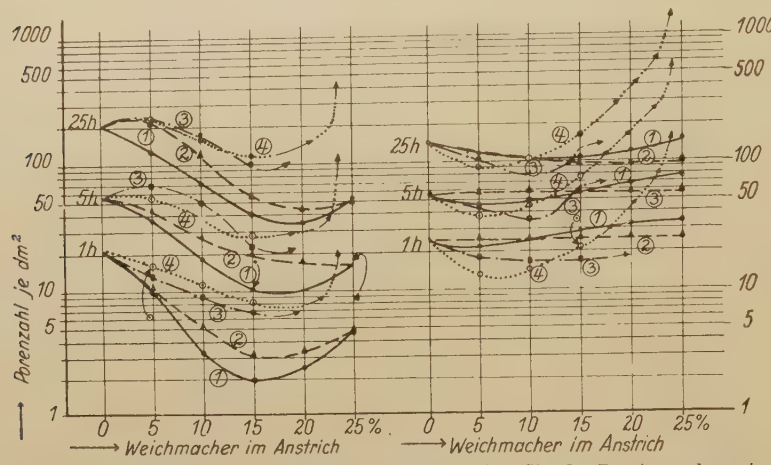


Abb. 9. Einfluß des Weichmachers auf die nach 1, 5 und 25 Stunden Benetzungsdauer je dm² festgestellten Porenzahlen.
Lösungsmittel:
a) Äthylazetat b) Zyklohexylazetat
Trocknung: Im Klimakasten.
1 ———— „T-Öl".
2 — — — — „Clophen A 60".
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

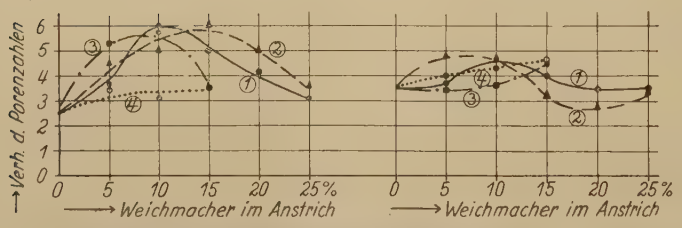


Abb. 10. Einfluß des Weichmachers auf das Verhältnis der nach 1, 5 und 25 Stunden Benetzungsdauer je dm² festgestellten Porenzahlen.
Verhältnis der Benetzungsdauer:
a) 5 Stunden / 1 Stunde b) 25 Stunden / 5 Stunden
Lösungsmittel: Äthylazetat.
Trocknung: Im Klimakasten.
1 ———— „T-Öl".
2 — — — — „Clophen A 60".
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

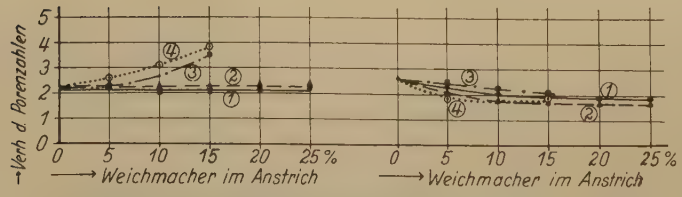


Abb. 11. Einfluß des Weichmachers auf das Verhältnis der nach 1, 5 und 25 Stunden Benetzungsdauer je dm² festgestellten Porenzahlen.
Verhältnis der Benetzungsdauer:
a) 5 Stunden / 1 Stunde b) 25 Stunden / 5 Stunden
Lösungsmittel: Zyklohexylazetat.
Trocknung: Im Klimakasten.
1 ———— „T-Öl".
2 — — — — „Clophen A 60".
3 —.—.—.— Trikresylphosphat.
4 ..... Dibutylphthalat.

Der Einwand besteht dennoch nicht zu Recht. Denn wenn auch beispielsweise der Kurvenanfangspunkt (0 Proz. Weichmacher) auf Abb. 7 zu tief liegen könnte und damit die Feststellung hinfällig wäre, es brauchten geringe Mengen von etwa 5 Proz. Dibutylphthalat die Porenzahl nicht zu vermindern, so würden doch alle anderen Deutungen bestehen bleiben, und zwar unangetastet. Tatsächlich kann aber als wesentlicher Fehler nur eine falsche Lage des Kurvenanfangspunktes in Frage kommen; nur dieser Punkt wird nicht durch Nachbarpunkte in seiner Lage eingeengt. Doch ist selbst beim Kurvenanfangspunkt ein erheblicher Fehler seiner Lage nicht anzunehmen: kann er doch aus vier Kurven gleichzeitig extrapoliert werden und muß allen vier Kurven genügen! Wo er nun noch durch den Versuch an der zu erwartenden Stelle gefunden wird, ist eine Fehlbestimmung äußerst unwahrscheinlich.

Bei der Kritik der Kurvenzüge ist ferner zu beachten, daß sowohl bei Äthylazetat als auch bei Zyklohexylazetat als Lösungsmittel fast der gleiche Einfluß der Trocknungsbedingungen auf die Porenzahl gefunden wird, und das unabhängig davon, ob als „abhängige Variable" die Porenzahl selbst dient, oder das Verhältnis: Porenzahl (5 Stunden)/Porenzahl (1 Stunde) bzw. Porenzahl (25 Stunden)/Porenzahl (5 Stunden). Trotz der unerklärlichen Abweichungen einzelner Punkte vom Kurvenzug ist also die Deutung der Kurven nicht voreilig. Zwar ist denkbar, daß mehr ins einzelne gehende Ausführungen verbesserungsbedürftig sind, — zum Beispiel ob 15 Proz. Weichmacher X bei den und den äußeren Bedingungen etwas wirksamer sind als 15 Proz. Weichmacher Y — die grund-

sätzlichen Feststellungen aber bleiben. Es ist übrigens bemerkenswert, daß die bedenklichen Fehler gerade bei den Versuchen im Klimakasten aufgetreten sind, bei denen doch alles getan wurde, die Trocknungsbedingungen so konstant wie möglich zu halten.

(In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die nach 1 Stunde Benetzungsdauer gezählten Poren wegen ihrer kleinen Zahl vergleichsweise stark streuen, und daß aus diesem Grunde die Kurvenzüge der Abb. 5a, 6a, 10a und 11a weniger sicher sind als die der Abb. 5b, 6b, 10b und 11b).

C. Chlorkautschukanstriche mit Zusätzen verschiedener Art.

a) Einfluß größerer Mengen Clophen A60.

Die Clophenkurven von Abb. 1 und 2 (Anstriche an der Zimmerluft angetrocknet) zeigen kein Minimum, die Clophenkurve von Abb. 7 (Anstriche im Kasten angetrocknet) zeigt nur die Andeutung eines Minimums; demnach könnten Clophenmengen über 25 Proz. die Porenzahl noch weiter herabdrücken. Die Erfahrungen mit den anderen Weichmachern sprechen freilich dagegen, dafür aber spricht, daß Clophen A 60 im Gegensatz zu den anderen Weichmachern sehr zähflüssig ist, die Anstriche also auch bei größeren Zusätzen nicht gar zu weich werden.

Wieviel Poren durch größere Mengen Clophen A60 entstehen, zeigt die Tabelle V: Die der Tabelle zugrundeliegenden Anstriche sind zu gleicher Zeit an der Zimmerluft angetrocknet und aus Zyklohexylazetatlösungen entstanden. Die Versuchsergebnisse sind also miteinander vergleichbar, dürfen aber, da Monate später unter etwas anderen Trocknungsbedingungen gewonnen, nicht ohne weiteres mit denen von Abb. 2 und 4 verglichen werden.

Eine Steigerung des Gehaltes an Clophen A60 über 25 Proz. hinaus bringt also keine weitere Verminderung der Porenzahl mit sich, ja die Porenzahl nimmt wie bei anderen Weichmachern sogar wieder zu. Im übrigen schließen sich die Werte an die der Abb. 2 und 4b gut an. Der Anschluß ist sogar so gut, daß man mit ihrer Hilfe die Clophenkurve von Abb. 6b fortsetzen kann (die Kurve fällt — ähnlich der T-Ölkurve — ab). Aus den Versuchen folgt, daß der wirksamste Clophengehalt rund 25 Proz. im Chlorkautschukanstrich ausmacht (Lösungsmittel: Zyklohexylazetat, Trocknung an der Zimmerluft).

Tabelle V. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von größeren Mengen Clophen A60 im Anstrich.

Lösungsmittel: Zyklohexylazetat. Trocknung: An der Zimmerluft.

Nr.	Proz. Clophen A 60 im Anstrich	Porenzahl nach Stunden 1	5	25	geometrisches Mittel
22	25	10	20	75	25
23	30	10	25	75	28
24	40	25	55	110	55

b) Einfluß eines Zusatzes anderer Weichmacher zu Clophen A60.

Zugleich mit den Versuchen der Tabelle V wurden Versuche durchgeführt, bei denen andere Weichmacher einen Teil des Clophens ersetzen. Die Versuche wurden hauptsächlich durch die Erfahrung veranlaßt, daß Weichmachergemische im allgemeinen besser wirken als einzelne Weichmacher.

Der Versuch 24 von Tabelle V wurde so abgeändert, daß von den 40 Teilen Clophen A60 einmal 10 und einmal 15 Teile durch T-Öl, Trikresylphosphat und Dibutylphthalat ersetzt wurden (Tabelle VI).

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist nur bei kurzer Benetzungsdauer eine praktisch wirksame Verminderung der Porenzahl festzustellen, wenn Weichmachergemische an die Stelle des reinen Clophens treten, doch kann auch diese Feststellung ein Zufallsergebnis sein: Möglicherweise ist die nach 1 Stunde festgestellte Porenzahl von Versuch Nr. 24 ein wenig zu hoch.

Tabelle VI. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von clophenhaltigen Weichmachermischungen im Anstrich.

Weichmachermenge: 40 Proz. im Anstrich. Lösungsmittel: Zyklohexylazetat. Trocknung: an der Zimmerluft.

Nr.	40 Teile Weichmacher enthalten	Porenzahl nach Stunden 1	5	25	geometr. Mittel	Änderung der mittleren Porenzahl*)
24	40 T Clophen A 60	25	55	110	55	—
25	10 T T-Öl	15	45	110	42	—23 Proz.
26	15 T T-Öl	14	45	110	42	—23 Proz.
27	10 T Trikresylphosphat	15	40	70	35	—36 Proz.
28	15 T Trikresylphosphat	10	40	130	38	—31 Proz.
29	10 T Dibutylphthalat	15	60	180	56	2 Proz.
30	15 T Dibutylphthalat	8	35	120	31	—43 Proz.

*) Bezogen auf den Mittelwert von Versuch Nr. 24.

Wie sich die Mischungen verhalten, wenn statt 40 Proz. nur 25 Proz. oder weniger Weichmacher im Anstrich sind, ist unbekannt.

c) Einfluß von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Triphenylphosphat.

Es wurden Versuche mit Lösungen von Chlorkautschuk in Zyklohexylazetat angesetzt, bei denen auf 75 Teile Chlorkautschuk 25 Teile verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe kamen, die bei Zimmertemperatur fest sind. Auch eine Chlorkautschuklösung mit dem bei Zimmertemperatur festen Triphenylphosphat wurde untersucht. Die Anstriche trockneten an der Zimmerluft an und im Ventilatorwärmeschrank durch (Tabelle VII).

Tabelle VII. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von einem Gehalt an festen Zusatzstoffen (25 Proz. im Anstrich).

Lösungsmittel: Zyklohexylazetat. Trocknung: An der Zimmerluft.

Nr.	Zusatzstoff	Porenzahl nach Stunden 1	5	25	geometrisches Mittel
31	—	25	100	300	90
32	Clophen A 60 . .	6	10	60	15
33	T-Öl	25	30	60	35
34	Polystyrol. . . .	10	25	210	37
35	Pyren	12	45	220	50
36	Biphenyl	30	150	450	125
37	Phenanthren . .	45	120	450	135
38	Triphenylphosphat	120	170	300	180

Aus den Vergleichsversuchen Nr. 31 bis 33 einerseits und den Versuchen Nr. 34 bis 38 andererseits geht hervor, daß die Wirksamkeit der festen Stoffe zu wünschen übrig läßt, ja bei den Versuchen Nr. 36 bis 38 wird die Porenzahl der Anstriche durch die Zusätze sogar erhöht!

Am auffallendsten ist die ungünstige Wirkung des Triphenylphosphates (Versuch Nr. 38), das sich doch chemisch von dem günstig wirkenden Trikresylphosphat kaum unterscheidet. Bei Triphenylphosphat werden nach 25 Stunden Benetzungslauer 300 Poren gezählt, bei Trikresylphosphat (Versuch Nr. 13 der Tabelle II) aber nur 90, und das, obwohl der trikresylphosphathaltige Anstrich nur gerade eben trocken war!

Es liegt nahe, den Aggregatzustand für die so auffällig verschiedene Wirkung der beiden Phosphorsäureester verantwortlich zu machen: Trikresphosphat ist bei Zimmertemperatur flüssig, Triphenylphosphat fest; seine Neigung zur Kristallisation könnte sehr wohl die Porenbildung begünstigen. Zwar sind Anstriche feste Lösungen, so daß von einem Aggregatzustand der Weichmacher nicht gesprochen werden kann, doch ist sehr fraglich, ob auch noch bei 25 Proz. Weichmacher alle seine Moleküle voneinander getrennt sind. Das ist sehr unwahrscheinlich und wird noch unwahrscheinlicher, wenn man die physikalische Beschaffenheit der Anstriche berücksichtigt: Der Anstrich mit dem festen Triphenylphosphat ist gut trocken; der Anstrich mit dem flüssigen Trikesylphosphat ist weich und beinahe klebrig. Sollte diese Verschiedenheit wirklich rein chemisch bedingt sein? Wohl kaum. Auch das verhältnismäßig günstige Ergebnis mit dem bei Zimmertemperatur festen Polystyrol steht unserer Deutung nicht entgegen; denn Polystyrol ist selbst in reinem Zustand unfähig zu kristallisieren. Trotz allem ist bei der Empfindlichkeit der Porenbildung sehr wohl denkbar, daß auch geringe chemische Unterschiede der zugesetzten Stoffe einen deutlichen Einfluß haben. Vielleicht ist der Unterschied der Porenzahlen zwischen den Versuchen Nr. 35 und 37 so zu deuten.

d) Einfluß von Wasser.

Die Versuche Nr. 16 und 17 der Tabelle III sowie Nr. 18 bis 21 der Tabelle IV haben gezeigt, daß ein Wassergehalt der Indikatorschicht die Porenzahl nicht zu vergrößern braucht, ja, es war die Porenzahl gerade am größten, wenn die Indikatorschicht besonders sorgfältig getrocknet worden war (Versuche Nr. 17 und 21 der Tabelle IV).

Diese Tatsache veranlaßte uns, eine wasserhaltige Chlorkautschuklösung statt der bisher gebrauchten wasserfreien Lösung aufzutragen. Als Lösungsmittel diente Zyklohexylazetat, als Weichmacher T-Öl in einer Menge von 10 Proz. des festen Anstriches. Die Lösung wurde einmal ohne und einmal mit Wasser aufgetragen; die Wassermenge betrug 10 Proz. der Lösung. Vor dem Auftragen wurde kräftig geschüttelt, damit sich das Wasser möglichst gleichmäßig in der Lösung verteilte. Die Anstriche trockneten an der Zimmerluft an und wurden im Wärmeschrank 28 Stunden bei 55° durchgetrocknet (Tabelle VIII).

Tabelle VIII. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter vom Wassergehalt der Chlorkautschuklösung.

Weichmacher: 10 Proz. T-Öl im Anstrich. Lösungsmittel: Zyklohexylazetat. Trocknung: An der Zimmerluft.

Nr.	Wasserzusatz	Porenzahl nach Stunden 1	5	25
39	—	10	35	130
40	10 Proz.	8	25	65

Ein Zusatz von Wasser zur Chlorkautschuklösung setzt die Zahl der Poren herab!

e) Einfluß wasseraufnehmender, nicht flüssiger Stoffe.

Der günstige Einfluß von Wasser auf die Porenbildung (Versuch Nr. 18 bis 21, Tabelle IV; Nr. 39 und 40, Tabelle VIII) veranlaßte uns, dem Chlorkautschuk Stoffe zuzusetzen, die Wasser aufzunehmen vermögen.

Wir verwendeten Wollfett, Polyvinylmethyläther (Igevin M40 der I. G. Farbenindustrie) und Polyvinylazetat (Mowilith NN der I. G. Farbenindustrie) in einer Menge von 15 Proz. des Anstriches. Als Lösungsmittel diente Äthylazetat. Die Anstriche trockneten im Klimakasten an und im Ventilatorwärmeschrank 28 Stunden bei 55° durch. Ein Vergleichsversuch mit Clophen A 60 als Weichmacher lief mit (Tabelle IX).

Tabelle IX. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von einem Gehalt an wasseraufnehmenden Zusatzstoffen (15 Proz. im Anstrich).

Lösungsmittel: Äthylazetat. Trocknung: Im Klimakasten.

Nr.	Zusatzstoff	Porenzahl nach Stunden			geometrisches Mittel
		1	5	25	
41	Clophen A 60 . .	6	60	180	40
42	Wollfett*). . . .	15	150	700	115
43	Polyvinylazetat .	4	35	120	26
44	Polyvinylmethyläther	4	30	110	24

*) Der Anstrich ist trübe.

Wie man sieht, ist die Wirkung von Polyvinylazetat und von Polyvinylmethyläther ausgezeichnet, besser noch als die von Clophen A 60. Wollfett freilich — es spielt in der Praxis eine gewisse Rolle — versagt. Sehr wahrscheinlich hängt dieses Versagen damit zusammen, daß der Anstrich trübe, d. h. inhomogen war. Inhomogenität aber kann den Wasserdurchtritt begünstigen, wie wir am Anstrich Nr. 15, Tabelle II, bereits beobachtet haben.

Die verhältnismäßig große Porenzahl des clophenhaltigen Anstrichs Nr. 41 fällt auf. Worauf sie zurückzuführen ist, ist nicht bekannt, für die vorliegenden Versuche auch von untergeordneter Bedeutung, weil alle Versuche unter denselben Bedingungen ausgeführt sind.

f) Einfluß eingepreßter Luft und des während des Trocknens herrschenden Luftdrucks.

Eine Chlorkautschuk-Äthylazetatlösung mit einer Menge T-Öl, die 15 Proz. des trocknen Anstriches ausmachte, wurde bei Zimmertemperatur 10 Minuten lang einem Luftdruck von 5 Atm. ausgesetzt. Dann wurde die Lösung in üblicher Weise auf den Indikatoruntergrund aufgebracht und im Glaskasten getrocknet. Daneben wurde ein Anstrich mit der unbehandelten Chlorkautschuklösung hergestellt und ebenfalls im Kasten getrocknet.

Zwei weitere Anstriche der unbehandelten Chlorkautschuklösung wurden in einem Exsikkator getrocknet, der einmal mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und das anderemal mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt wurde (Tabelle X).

Tabelle X. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter vom Luftgehalt der Chlorkautschuklösung und vom Luftdruck während des Trocknens.

Weichmacher: 15 Proz. T-Öl im Anstrich. Lösungsmittel: Äthylazetat.

Nr.	Versuchsbedingungen	Porenzahl nach Stunden		
		1	5	25
45*)	Lösung unbehandelt . .	10	50	100
46*)	mit Druckluft behandelt	5	50	270
47	Trocknung im Vakuum	20	100	270
48	Trocknung über Schwefelsäure	15	40	160
49*)	staubige Luft	5	230	700

*) Trocknung im Klimakasten.

Ein Vergleich von Versuch Nr. 45 und 46 zeigt, daß sich bei einer Benetzungsdauer von 1 Stunde und 5 Stunden die in die Chlorkautschuklösung eingepreßte Luft nicht bemerkbar macht. Erst bei einer Benetzungsdauer von 25 Stunden zeigt sich die Wirkung der Luft, und zwar entstehen jetzt gleich etwa dreimal soviel Poren wie bei der unbehandelten Vergleichslösung. Dieses Ergebnis war nicht zu erwarten, denn die lufthaltige Lösung schäumte beim Auftragen, so daß man eher mit einer Vermehrung der „groben", leicht durchdringbaren Poren rechnen mußte als mit einer Vermehrung der „feinen".

Daß auch die Trocknung im Vakuum zu einer Vergrößerung der Porenzahl führt, zeigt der Vergleich der Versuche Nr. 47 und 48. Es muß dahingestellt bleiben, ob dabei das schnellere Entweichen der im Lösungsmittel gelösten Luft von überwiegender Bedeutung ist oder die schnellere Verdunstung des Lösungsmittels und damit der schnellere Übergang des Anstriches in den festen Zustand. Die gleichmäßige Zunahme der „groben" und „feinen" Poren spricht dafür, daß die schnellere Verdunstung des Lösungsmittels maßgebend ist.

g) Einfluß des Staubgehaltes der Luft.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen konnte häufig beobachtet werden, daß sich in der

Mitte der roten Porenflecke schwarze Pünktchen befanden. Anscheinend waren es Staubteilchen, die sich auf dem noch nassen Anstrich abgesetzt und dadurch zur Porenbildung geführt hatten. Um die Richtigkeit der Vermutung zu prüfen, stellten wir zwei Anstriche gleichzeitig her und schüttelten vor dem Antrocknen über dem einen ein Staubtuch aus.

Das Ergebnis zeigt der Versuch Nr. 49 von Tabelle X, der mit dem Versuch Nr. 45 zu vergleichen ist.

Staub trägt also erheblich zur Porenbildung bei. Merkwürdigerweise macht sich der Staub noch nicht bemerkbar, wenn der Anstrich nur eine Stunde in der verdünnten Säure liegt.

h) Einfluß steigender Mengen von Titandioxyd als Pigment.

Bisher hatten wir die Wirkung von Stoffen untersucht, die sich zusammen mit Chlorkautschuk in Lösung befanden (eine Ausnahme bildete nur der Staubversuch Nr. 49, Tabelle X). Zur Vervollständigung der Untersuchungen setzten wir jetzt noch eine Versuchsreihe an, bei der in der Chlorkautschuklösung steigende Mengen eines festen Körpers, eines Pigmentes, suspendiert waren. Wir benutzten Titandioxyd, ein häufig gebrauchtes Pigment, das für unsere Untersuchungen den besonderen Vorzug hat, inert zu sein. Wir rieben einen Teil der Chlorkautschuklösung (auf 75 Teile Chlorkautschuk kamen 25 Teile Clophen A 60) auf einem Zweiwalzenstuhl mit soviel Titandioxyd an, daß der Anstrich 60 Vol.-Proz. davon enthielt und verdünnten Teile dieses Grundansatzes mit der pigmentfreien Lösung, so daß alle Suspensionen einem einzigen Mahlgut entstammten. Diese „Lackfarben" setzten sich aus 78 Vol.-Proz. Lösungsmittel und 22 Vol.-Proz. nichtflüchtigen Anstrichstoffen (Chlorkautschuk, Clophen A 60, Titandioxyd) zusammen und gaben Anstriche mit 60, 40, 20, 10, 5 Vol-Proz. TiO_2 im trockenen Anstrich. Die beiden pigmentreichsten Farben waren trotz dem von 12 auf 22 Vol-Proz. erhöhten Gehalt an Nichtflüchtigem schon recht dünn, doch ließen sie sich noch mit Hilfe von Spionen gleichmäßig auf die Indikatorschicht aufbringen. Wir nahmen diesmal aber 100 μ statt 200 μ dicke Spione, damit die Schichtdicke der trockenen Anstriche möglichst unverändert blieb.

Sämtliche Anstriche trockneten an der Zimmerluft an und 28 Stunden im Ventilatorwärmeschrank bei 55° durch.

Schon der kleine Zusatz von 5 Vol.-Proz. Titandioxyd (Versuch Nr. 50) bewirkt die Ausbildung einer stattlichen Zahl von Poren! Wie ungünstig der Einfluß des Pigmentes ist, zeigt eindringlich der Vergleich mit Versuch Nr. 32,

Tabelle XI. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von einem Titandioxydgehalt der Anstriche.

Bindemittel: 75 Teile Chlorkautschuk, 25 Teile Clophen A 60. Lösungsmittel: Zyklohexylazetat. Trocknung: An der Zimmerluft.

Nr.	Vol.-Proz. TiO_2 im Anstrich	Porenzahl nach Stunden			geometrisches Mittel
		1	5	25	
50	5	200	450	1000	450
51	10	250	1000	1500	720
52	20	500	2200	3000	1500
53	40	viel	rot	rot	—
54	60	rot	rot	rot	—

Tabelle VII. Ohne Pigment treten im Mittel nur etwa 15 Poren je Quadratdezimeter auf gegenüber 450 bei 5 Vol.-Proz. Titandioxyd im Anstrich!

Der Vergleich ist nicht ganz einwandfrei, weil bei Versuch Nr. 32 die Lösung verdünnter und die Spione dicker waren. Der Einfluß der Chlorkautschukkonzentration ist jedoch nicht so groß, insbesondere liefert eine verdünntere Lösung mehr aber nicht weniger Poren als eine konzentriertere, wie die im folgenden beschriebenen Versuche 61 und 62, Tabelle XIII, zeigen werden.

Weiter fällt auf, daß in Gegenwart von Pigment sehr viel Poren gezählt werden können (siehe besonders Versuch Nr. 52), d. h. daß trotz der großen Zahl von Poren je Quadratdezimeter die roten Indikatorpunkte nicht ineinander übergehen; erst bei 40 und besonders bei 60 Vol.-Proz. TiO_2 im Anstrich fließen die Punkte zusammen. Die Porigkeit des Anstriches mit 60 Vol.-Proz. TiO_2 ist so groß, daß er die verdünnte Säure wie ein Löschpapier aufsaugt und sie in kurzer Zeit überall zur Indikatorschicht vordringen läßt.

i) Einfluß der Schichtdicke des Anstrichs, der Zahl der Anstrichschichten und der Menge des Lösungsmittels (Konzentration des nichtflüchtigen Bindemittels).

Es ist bekannt, daß die Schichtdicke eines Anstrichs für seine Schutzwirkung von entscheidender Bedeutung sein kann. Die Porenzahlen der titandioxydhaltigen Anstriche wurden deshalb abermals bestimmt, doch wurde jetzt die Schichtdicke verdoppelt. Das geschah einmal dadurch, daß zwei 100 μ dicke Schichten der flüssigen Lacke übereinander gelegt wurden — die zweite Schicht wurde aufgebracht, nachdem die erste an der Luft getrocknet war — und einmal dadurch, daß die Lacke sofort in 200 μ dicker Schicht auf den Indikatoruntergrund aufgetragen wurden. Nach dem Trocknen an der Zimmerluft wurden die Anstriche wieder 28 Stunden bei 55° im Ventilatorwärmeschrank durchgetrocknet (Tabelle XII).

Tabelle XII. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von der Schichtdicke des Anstrichs und der Zahl der aufgebrachten Schichten.

Bindemittel: 75 Teile Chlorkautschuk, 25 Teile Clophen A 60. Lösungsmittel: Zyklohexylazetat. Trocknung: an der Zimmerluft.

Nr.	Zahl der Schichten	Vol.-Proz. TiO_2	Schichtdicke in μ	Porenzahl nach Stunden			geometrisches Mittel
				1	5	25	
50	1	5	100	200	450	1000	450
55	2	5	2×100	6	15	100	20
56	1	5	200	1	2	5	2
51	1	10	100	250	1000	1500	720
57	2	10	2×100	15	200	500	120
58	1	10	200	7	20	60	20
52	1	20	100	500	2200	3000	1500
59	2	20	2×100	15	1200	3000	400
60	1	20	200	1	90	400	35

Die Zahl der Poren wird von der Schichtdicke stark beeinflußt: Die Versuchsnummern 50, 51, 52 (von Tabelle XI übernommen), bei denen die Lackfarben nur in 100 μ dicken Schichten aufgetragen wurden, haben bei weitem die meisten Poren (vgl. die geometrisch gemittelten Zahlen).

Es ist auch nicht einerlei, ob die Gesamtschichtdicke durch einen einmaligen Auftrag oder durch zwei übereinander gelegte Schichten erreicht wird. Die Anstriche 56, 58, 60 sind wesentlich weniger porig als die Anstriche 55, 57, 59 (die obendrein noch ein wenig dicker sind!). Dabei ist bemerkenswert, daß bei gleicher Gesamtschichtdicke gerade die Anstriche die wenigsten Poren aufweisen, die durch einmaligen Auftrag zustande gekommen sind. Man sollte doch erwarten, daß die zweite Schicht, die auf die erste aufgebracht wird, deren Poren weitgehend schließt, während bei einer einzigen Schicht, auch wenn diese doppelt so dick ist, immer noch bequem Poren entstehen könnten, die bis zum Untergrund reichen. Offenbar ist die Vorstellung zweier voneinander unabhängiger Schichten unzutreffend. Freilich ist zu beachten, daß die Möglichkeit zur Sedimentation des Pigmentes mit der Dicke der in einem Arbeitsgang aufgebrachten Schicht wächst.

Das verhältnismäßig günstige Ergebnis des Versuchs Nr. 58 zeigt, daß man auch mit Anstrichen, die 10 Vol.-Proz. Pigment enthalten, die Porigkeit nicht zu fürchten braucht, sofern man nur die Lackfarbe in genügend dicker Schicht aufbringt. Es gibt offenbar eine für die Schutzwirkung der Anstriche kritische Schichtdicke, die nicht unterschritten werden darf und u. a. von der Zusammensetzung des Anstrichmittels abhängt.

Interessant ist auch die Feststellung, daß der Anstrich Nr. 60 mit 20 Vol.-Proz. Titandioxyd nach einstündigem Liegen in verdünnter Säure nur eine einzige Pore je Quadratdezimeter aufweist genau wie der Anstrich Nr. 56 mit 5 Vol-Proz. Titandioxyd. Dieses Anstrichpaar zeigt besonders deutlich, daß man aus dem Verhalten bei kurzer Beanspruchung keineswegs auf das Verhalten bei längerer Beanspruchung schließen darf: Nach 5 Stunden Benetzungsdauer hat der Anstrich Nr. 60 bereits 90 Poren je Quadratdezimeter gegenüber 2 Poren des Anstrichs Nr. 56 und nach 25 Stunden gar 450 gegenüber 5 Poren des Anstrichs Nr. 56. Das Verhältnis der „feinen" zu den „groben" Poren liegt also zwischen weiten Grenzen und hängt stark von der Zusammensetzung des Anstrichs ab. Eine geringe Porenzahl nach einstündiger Benetzung, verbunden mit großen Porenzahlen nach 5 und 25 Stunden langer Benetzung, haben wir übrigens schon einmal beobachten können, nämlich bei Versuch Nr. 49 von Tabelle X. Auch bei diesem Versuch waren es feste Teilchen, die das starke Ansteigen der Porenzahlen bewirkten: Staubkörnchen der Luft, die auf den nassen Anstrich gefallen waren.

Die Tabelle XII ist insofern unvollständig, als sie keine Versuche mit pigmentfreien Chlor-

Tabelle XIII. Abhängigkeit der Porenzahl je Quadratdezimeter von der Schichtdicke des festen Anstriches und der Konzentration des nichtflüchtigen Bindemittels.

Bindemittel: 75 Teile Chlorkautschuk, 25 Teile Clophen A 60. Lösungsmittel: Zyklohexylazetat. Trocknung: An der Zimmerluft.

Nr.	Vol.-Proz. Bindemittel	Schichtdicke in μ	Porenzahl nach Stunden			geometrisches Mittel
			1	5	25	
61	12	200	120	170	450	200
62	22	100	60	100	350	130
63	22	200	5	8	40	12
64	12	100	550	900	viel	>1000

kautschuklösungen enthält. Tabelle XIII schließt die Lücke, doch mußte für die Versuche der Tabelle XIII Chlorkautschuk einer anderen Partie genommen werden, der wesentlich porenreichere Anstriche lieferte. Die Zahlen der Tabelle XIII dürfen daher nur untereinander verglichen werden.

Ein Vergleich der Versuche Nr. 64 mit 61 und Nr. 62 mit 63 zeigt, daß auch bei pigmentfreien Anstrichen die dickere Schicht wesentlich weniger Poren bildet.

Ein Vergleich von Versuch Nr. 61 und 62 zeigt, daß bei gleicher Dicke der trockenen Anstrichschicht weniger Poren entstehen, wenn die Chlorkautschukkonzentration größer ist.

III. Zusammenfassung und Schlußwort.

1. Es wird die Zahl der Poren bestimmt, die sich auf einem Quadratdezimeter Chlorkautschukanstrich befinden, und festgestellt, wie diese Porenzahl von der Zusammensetzung der Chlorkautschuklösungen abhängt sowie von den äußeren Bedingungen, unter denen die noch flüssigen Anstriche in den festen Zustand übergehen. Meistens werden Lösungen in Äthylazetat und Zyklohexylazetat verwendet.

2. Als Untergrund für die Chlorkautschukanstriche dient methylrothaltiger Polyvinylalkohol, der auf Spiegelglasplatten der Größe 13×18 qcm in festgelegter Schichtdicke aufgebracht wird. Auch die Schichtdicke der Chlorkautschukanstriche wird für die meisten Versuche unverändert gehalten (Schichtdicke rund 25 μ). Dazu werden den Platten Spione bekannter Dicke eng angelegt und zwischen diesen die Chlorkautschuklösungen mit einem Metall-Lineal ausgestrichen.

3. Als Poren gelten die roten Flecke, die in der gelben Indikatorschicht mit bloßem Auge erkannt werden, nachdem die Anstriche (mitsamt den Spiegelglasplatten) 1, 5 und 25 Stunden in n/100 HCl gelegen haben.

4. Es werden „feine" und „grobe" Poren beobachtet, d. h. Poren, die schnell, und Poren, die langsam von der n/100 HCl durchwandert werden. Ob und wieviel „feine" Poren erst durch die Einwirkung von n/100 HCl entstehen, ist nicht untersucht.

5. Die Zahlen der „groben" Poren lassen keinen Schluß auf die Zahlen der „feinen" Poren zu. Die Zahlen können sich wie 1:2, aber auch wie 1:100 verhalten.

6. Die Porenzahl hängt von der Art des Lösungsmittels ab; die Verdunstungsgeschwindigkeit und Wasserlöslichkeit des Lösungsmittels ist nicht maßgebend.

7. Die Porenzahl fällt mit steigender Chlorkautschukkonzentration, d. h. mit abnehmender Menge des Lösungsmittels (Zyklohexylazetat).

8. Die Porenzahl fällt mit zunehmender Lagerzeit der Anstriche, d. h. mit abnehmender Menge zurückgebliebener Lösungsmittelreste.

9. Die Porenzahl hängt stark von den Trocknungsbedingungen ab. Sie fällt im allgemeinen, wenn die Trocknung durch langsame Entfernung der Lösungsmitteldämpfe verzögert wird; sie kann jedoch auch steigen, wie Anstriche aus Zyklohexylazetatlösungen zeigen, die mehr als 10 Proz. Weichmacher enthalten.

10. Die Porenzahl kann durch Weichmacher erheblich vermindert werden. Bei steigenden Weichmachergehalten kommt es zur Ausbildung eines Minimums, dessen Lage von der Art des Weichmachers und den Trocknungsbedingungen abhängt.

11. Die Reihenfolge, in der die Weichmacher wirksam sind, hängt von den Bedingungen ab, unter denen die flüssigen Anstriche in den festen Zustand übergehen. Bei stark verlangsamter Trocknung können die Weichmacher nur wenig wirken, wie Anstriche aus Zyklohexylazetatlösungen zeigen.

12. Die Porenzahl wird durch die nicht lösenden Weichmacher Cetamoll Q und Wollfett vermehrt, die mit Chlorkautschuk trübe Anstriche geben.

13. Die Porenzahl kann durch mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe sowohl vermindert als auch vermehrt werden.

14. In der Porenzahl können sich geringfügige chemische Unterschiede von Zusatzstoffen (wie Weichmachern) stark auswirken. Wahrscheinlich ist die Kristallisationsneigung dieser Stoffe von Bedeutung.

15. Die Porenzahl wird durch Polyvinylazetat und Polyvinyläther auffallend vermindert. Beide Stoffe vermögen Wasser aufzunehmen und geben mit Chlorkautschuk klare Anstriche.

16. Die Porenzahl fällt, wenn der Wassergehalt des Polyvinylalkohol-Untergrundes steigt.

17. Die Porenzahl fällt, wenn in der Chlorkautschukösung (Zyklohexylazetat) 10 Proz. Wasser emulgiert wird.

18. Die Zahl der „feinen" Poren steigt, wenn in die Chlorkautschuklösung (Äthylazetat) Luft eingepreßt wird.

19. Die Porenzahl steigt, besonders die Zahl der „feinen" Poren, wenn der Übergang: flüssig—fest in staubhaltiger Luft erfolgt.

20. Die Porenzahl steigt stark, wenn in der Chlorkautschuklösung Titandioxyd als Pigment suspendiert wird. Schon eine Menge von 5 Vol.-Proz. im Anstrich ist wirksam.

21. Die Porenzahl fällt stark, wenn die Dicke der Anstrichschicht steigt.

22. Eine einfache (pigmenthaltige) Anstrichschicht hat wesentlich weniger Poren als eine Doppelschicht derselben Gesamtdicke.

Die Zusammenfassung zeigt noch einmal mit aller Eindringlichkeit, wie empfindlich die Porenbildung bei Chlorkautschuklacken auf alle möglichen Umstände anspricht. Statt zu fragen: „Wovon hängt die Porenbildung bei Chlorkautschuklacken ab?" fragt man besser: „Wovon hängt die Porenbildung bei Chlorkautschuklakken nicht ab?". Diese Empfindlichkeit der Porenbildung steht einer Verallgemeinerung der Versuchsergebnisse im Wege.

Wie werden sich z. B. die auf Polyvinylalkohol untersuchten Chlorkautschuklacke auf Eisen oder einem anderen Untergrund verhalten? Gibt es überhaupt einen Untergrund, der auf den Anstrich nicht einwirkt? Theoretische Überlegungen und die Erfahrungen der Praxis sprechen gleichermaßen dagegen.

Wie der Untergrund wird sich auch das Auftragsverfahren in der Porenzahl bemerkbar machen. Das gilt besonders für pigmenthaltige Lacke: denn für die Verteilung des Pigments im Anstrich kann es nicht einerlei sein, ob das Anstrichmittel beispielsweise durch Tauchen oder durch Spritzen aufgebracht wird. In welchem Ausmaß sich aber die Pigmentverteilung auf die Porenzahl auswirkt, kann wie er nur durch Versuche festgestellt wedren.

Was sind überhaupt „Poren", ist es sinnvoll von Poren schlechthin zu reden? Darf man eine Stelle im Anstrich, durch die Wasserstoff zu diffundieren vermag, als Pore bezeichnen, nur weil dort Wasserstoff den Anstrich durchdringt? Gewiß nicht. Stellen, durch die Wasserstoff hindurchwandern kann, brauchen noch keine Wasserstoffionen hindurchzulassen und Stellen, durch die Wasserstoffionen wandern, können sehr wohl andere Ionen wie Polywolframationen oder auch Sulfationen zurückhalten. Zu der Angabe: „Hier oder dort befindet sich eine Pore im Anstrich" gehört notwendig die Ergänzung, für welche Stoffe die Stelle als Pore wirkt. Auch dies ist bei der Auswertung der Versuchsergebnisse zu beachten.

Ferner ist zu bedenken, daß nicht jede Pore den Schutzwert des Anstrichs herabzumindern braucht. Eine Eisenplatte möge mit einem völlig geschlossenen, wasserundurchlässigen Anstrich überzogen sein und unter Wasser liegen. In dem Anstrich möge man Löcher verschieden großen Querschnitts entstehen lassen können. Was wird geschehen? Es wird sich solange kein Rost in den Löchern bilden, wie ihr Querschnitt unter einer bestimmten submikroskopischen Größe bleibt. Wächst der Querschnitt über diese Größe hinaus, wird es in dem einen oder anderen Loch zur Rostbildung kommen, bis von einem bestimmten Querschnitt ab in jedem einzelnen Loch Rost entstehen wird. (Die Rostbildung wird schon deshalb von der Porengröße in der geschilderten Weise abhängen, weil die Wahrscheinlichkeit des Rostens stark ansteigt, wenn die von einer zusammenhängenden Wasserschicht benetzte Fläche — bei gleicher Größe der insgesamt benetzten Fläche — zunimmt.) Es gibt also schädliche Poren und unschädliche, d. h. was als Pore erkannt wird, ist u. a. vom Untergrund und von dem Stoff abhängig, der auf dem Untergrund wirkt. So leuchtet ein, daß z. B. in saurem Wasser oder solchem, das Chlorionen enthält, noch kleinere Poren rosten werden als in alkalischem oder chlorionenfreiem Wasser. (Ebenso wären bei einem weniger empfindlichen Indikator weniger Poren gezählt worden, als bei unseren Versuchen mit Methylrot.)

Bei der Auswertung der in dieser Arbeit wiedergegebenen Versuchsergebnisse für technische Zwecke ist also größte Umsicht geboten; für die wissenschaftliche Auswertung gilt das in noch höherem Maße. Es ist zu beachten, daß sich die Anstriche im Wasser aufladen und dadurch verschieden geladene Ionen verschieden leicht wandern lassen, und daß die Aufladung des Anstriches ungeladenen Molekülen gegenüber ohne Einfluß ist. Es ist die Benetzungsgeschwindigkeit zu berücksichtigen und die Grenzflächenspannung sowie die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Benetzungsdauer. Es darf die wichtige Rolle der Haftung nicht übersehen werden, also das Verhalten der Adsorptionsschicht zwischen Anstrich und Untergrund, und ferner nicht der Einfluß der mechanischen Eigenschaften des Anstrichs auf den Wasserdurchtritt. Weiter ist zu beachten, daß die meisten Anstriche quellen, d.h. ihr Volumen und zugleich damit ihre mechanischen Eigenschaften ändern, und daß der Vorgang der Quellung und Entquellung nicht streng reversibel ist. Zu bedenken ist ferner, daß Anstrichfilme dem im einzelnen unbekannten Vorgang der „Alterung" unterliegen, der von Temperatur, Licht, Feuchtigkeit, Chemikalien (z. B. vom sauren Regenwasser der Industriestädte) und mechanischen Einwirkungen beeinflußt wird.

Die Zahl der Einflüsse ist groß und ihr Zusammenwirken meist unübersichtlich. Nur umfassende bis ins einzelne gehende Versuche können auf diesem Gebiet Klarheit bringen, in denen die Grenzflächen eine so überragende Rolle spielen.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über einige Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle. IV

Statistische Theorie der Solvatation in II. Näherung

(Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen V)

Von Arnold Münster (Wiesbaden-Kostheim)

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Januar 1948.)

In einer früheren Arbeit[1]) ist die statistische Theorie der Solvatation einer monodispersen Lösung hochpolymerer Fadenmoleküle (FM) bis zur ersten Näherung entwickelt worden. Es wurde an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen, daß manche Systeme schon bei sehr niedrigen Konzentrationen Abweichungen von den theoretischen Formeln zeigen, welche zum wenigsten noch die Berücksichtigung der II. Näherung erforderlich machen. Im folgenden soll daher die frühere Rechnung bis zur II. Näherung weitergeführt werden.

I. Die Verteilungsfunktion der potentiellen Energie des Gesamtsystems.

Die physikalische Bedeutung der II. Näherung besteht nach dem früher[1]) Ausgeführten darin, daß auch Konfigurationen berücksichtigt werden, bei welchen Gitterpunkte, die den Bausteinen eines FM benachbart sind, von Bausteinen zweier anderer FM besetzt sind (Dreiergruppen). Darüber hinaus sind gewisse Vereinfachungen, welche für die I. Näherung gemacht wurden, jetzt nicht mehr zulässig und durch genauere Rechnung zu ersetzen. Zunächst muß bei der Berechnung der Solvatation auch der Störungseffekt der athermischen Lösung[2,3]) berücksichtigt werden; ferner ist die Änderung der zwischenmolekularen Schwingungen durch die Solvatation in die Rechnung einzubeziehen.

Die früher[1]) entwickelten allgemeinen Grundlagen der Rechnung behalten wir auch hier bei. Im besonderen setzen wir wieder voraus, daß eine energetische Wechselwirkung nur zwischen unmittelbar benachbarten Gitterpunkten stattfindet (nearest neighbor system). Ferner führen wir wieder die unendlich verdünnte Lösung als Normalzustand[4]) ein, d. h. wir schreiben für die Energie einer Standard-Konfiguration

$$E_{\min} = E_o + E_{so} \tag{1}$$

wo E_o die Energie der Standard-Konfigurationen ist, bei welcher jedes FM nur Moleküle des Lösungsmittels (LM) als nächste Nachbarn hat. Mit diesem Ansatz erhält man, wie früher[1]) gezeigt, für die Verteilungsfunktion die potentielle Energie des Gesamtsystems

$$\begin{aligned} B(T) = {} & \exp(-E_o/kT) \int\cdots\int \exp(-\Delta E_o/kT)\, d\tau \\ & + \exp(-E_o/kT) \int\limits_{(\tau_s)}\cdots\int [\exp(-E_s/kT) \\ & - \exp(-\Delta E_o/kT)]\, d\tau \end{aligned} \tag{2}$$

(k = Boltzmannsche Konstante, T = abs. Temperatur, $d\tau$ = Volumenelement des Phasenraumes, τ_s = Gebiet des Phasenraumes, in welchem $E_{so} \neq 0$ ist, ΔE_o = Änderung von E_o bei den zwischenmolekularen Schwingungen außerhalb des Gebietes τ_s *)). Das erste dieser Integrale wird in der Theorie der athermischen Lösung behandelt[2,3,5,6]); die Untersuchung des zweiten wird hier bis zur II. Näherung durchgeführt.

Wir führen zunächst wieder die Standard-Konfigurationen des Gittermodells[1]) ein und integrieren für jede Standard-Konfiguration über die zwischenmolekularen Schwingungen. Dabei setzen wir

$$E_s = E_{so} + \Delta E_s \tag{3}$$

wo E_{so} die Energie der Standard-Konfigurationen im Gebiet τ_s ist (bezogen auf das Niveau E_o) und nicht von den Schwingungskoordinaten abhängt. Man erhält so

$$\begin{aligned} & \int\limits_{(\tau_s)}\cdots\int [\exp(-E_s/kT) - \exp(-\Delta E_o/kT]\, d\tau \\ & \quad = \Sigma\, [\exp(-E_{so}/kT) \int\limits_{(\tau_s)}\cdots\int \exp(-\Delta E_s/kT)\, d\sigma \\ & \qquad - \int\cdots\int \exp(-\Delta E_o/kT)\, d\sigma] \end{aligned} \tag{4}$$

wo $d\sigma$ nur noch die Schwingungskoordinaten enthält. In den früheren Rechnungen wurde angenommen, daß die Integrale der rechten Seite für alle Standard-Konfigurationen gleich sind. Die Einführung des Gittermodells ermöglicht dann die exakte Separation der Verteilungsfunktion. Wir ersetzen diesen Ansatz jetzt durch die folgenden genaueren Annahmen:

1. Die Verteilungsfunktion der zwischenmolekularen Schwingungen sei in $(N_2 + nN_1)$ Faktoren Γ separierbar (n = Polymerisationsgrad der FM, N_1 = Zahl der FM, N_2 = Zahl der LM-Moleküle).

2. Für jedes Paar von zwei LM-Molekülen oder einem Baustein und einem LM-Molekül sei der Faktor Γ_1.

3. Für jedes Paar von zwei Bausteinen verschiedener FM sei der Faktor Γ_2. Für eine Konfiguration von r Paaren mit je m_r benachbarten Baustein ergibt sich somit ein Faktor $\Gamma_2^{\Sigma m_r}$.

*) In den früheren Arbeiten wurde der Einfachheit halber $\Delta E_o = 0$ gesetzt.

4. Auch bei Dreiergruppen können Paare von Bausteinen auftreten. Ist bei s Dreiergruppen ihre Zahl jeweils ${}^2l_s$, so ergibt dies einen Faktor $\Gamma_2^{\Sigma^2 l_s}$.

5. Für jede Gruppe von drei benachbarten Bausteinen verschiedener FM werde ein Faktor $\Gamma_2\Gamma_3$ eingeführt*). Bei s Dreiergruppen mit je ${}^3l_s$ Bausteintripeln kommt daher ein Faktor $(\Gamma_2\Gamma_3)^{\Sigma^3 l_s}$ in die Verteilungsfunktion.

Die rechte Seite der Gl. (4) nimmt dann, wenn ω die Zahl der $\Gamma \neq \Gamma_1$ ist und der Faktor $\Gamma_1^{(N_2+nN_1)}$ wie früher[1]) abgetrennt wird, die Gestalt an

$$Z = \sum_{(\tau_s)} [\exp(-E_{s0}/kT)(\Gamma/\Gamma_1)^{\omega} - 1] \qquad (5)$$

wo die Summe über alle Standard-Konfigurationen mit $E_{s0} \neq 0$ zu erstrecken ist. Wenn alle $\Gamma = \Gamma_1$ sind, kommt man wieder auf Gl. (23) der früheren Arbeit[1]) zurück.

Wir beschränken nun in II. Näherung das Gebiet τ_s auf solche Konfigurationen, bei welchen Zweier- und Dreiergruppen auftreten. Es sei g_{rs} die Zahl von Anordnungen der Gesamtlösung, welche r Paare und s Dreiergruppen ergeben, ν die Zahl der Konfigurationen eines Paares, μ die der Konfigurationen einer Dreiergruppe. Dann folgt aus Gl. (5)

$$Z = \sum_r \sum_s g_{rs} \sum_{\nu_1} \dots \sum_{\nu_r} \sum_{\mu_1} \dots \sum_{\mu_s} \{\exp[-(\sum_r E_r^* + \sum_s E_s^*)/kT](\Gamma_2/\Gamma_1)^{\Sigma^2 m_r + \Sigma^2 l_s + \Sigma^3 l_s} (\Gamma_3/\Gamma_1)^{\Sigma^3 l_s} - 1\} \qquad (6)$$

wo E_r^* die Energie des r-ten Paares, E_s^* die der s-ten Dreiergruppe ist. Die Zahl der Möglichkeiten, aus N_1 FM r Paare und s Dreiergruppen zu bilden, ist

$$\frac{N_1!}{[N_1-(2r+3s)]!\,r!\,s!\,2^r\cdot 6^s}$$

Es wird somit

$$g_{rs} = \frac{(N_1 - r - 2s + \Lambda_{rs})!\,N_2!}{\Lambda_{rs}!} \times \times \frac{N_1!}{[N_1-(2r+3s)]!\,r!\,s!\,2^r\cdot 6^s} \qquad (7)$$

Hierbei ist im „Lösungsfaktor" der Unterschied zwischen einzelnen FM, Zweier- und Dreiergruppen vernachlässigt und Λ_{rs} die Zahl der virtuellen FM[2]) einer Lösung von $N_1 - r - 2s$ FM und N_2 LM-Molekülen. Sie ist so zu bestimmen, daß auch die den reellen FM benachbarten Gitterpunkte verboten sind.

Die Summierung über die Konfigurationen der Gruppen kann man in folgender Weise umformen: Für $s = 0$ muß auf Grund der früheren Überlegungen[1]) ein Faktor

$$\{\sum_{\nu} [\exp(-E_2^*/kT)(\Gamma_2/\Gamma_1)^m - 1]\}^r$$

herauskommen, wenn E_2^* die Energie eines Paares ist. Analog erhält man für $r = 0$ den Faktor

$$\{\sum_{\mu} [\exp(-E_3^*/kT)(\Gamma_2/\Gamma_1)^{2l+3l}(\Gamma_3/\Gamma_1)^{3l} - 1]\}^s$$

Sind ein Paar und eine Dreiergruppe anwesend, so hat man

$$\sum_{\nu_1}\sum_{\mu_1} \{\exp[-(E_2^* + E_3^*)/kT](\Gamma_2/\Gamma_1)^{m+2l+3l}(\Gamma_3/\Gamma_1)^{3l} - 1\}$$

oder

$$\sum_{\nu_1}\sum_{\mu_1} \{[\exp(-E_2^*/kT)(\Gamma_2/\Gamma_1)^m - 1][\exp(-E_3^*/kT)(\Gamma_2/\Gamma_1)^{2l+3l}(\Gamma_3/\Gamma_1)^{3l} - 1] + [\exp(-E_2^*/kT)(\Gamma_2/\Gamma_1)^m - 1] + [\exp(-E_3^*/kT)(\Gamma_2/\Gamma_1)^{2l+3l}(\Gamma_3/\Gamma_1)^{3l} - 1]\}$$

Die beiden letzten Terme sind bereits bei $r = 0$ und $s = 0$ gezählt. Der allgemeine Ausdruck für den Faktor lautet daher

$$\{\sum_{\nu} [\exp(-E_2^*/kT)(\Gamma_2/\Gamma_1)^m - 1]\}^r \{\sum_{\mu} [\exp(-E_3^*/kT)(\Gamma_2/\Gamma_1)^{2l+3l}(\Gamma_3/\Gamma_1)^{3l} - 1]\}^s \equiv \Phi_2^r \Phi_3^s \qquad (8)$$

wenn wir mit Φ_2 und Φ_3 die „lokalen Verteilungsfunktionen" der Zweier- und Dreiergruppen bezeichnen.

Es ist jetzt noch der Lösungsfaktor zu untersuchen. Man erhält zunächst mit der Stirlingschen Formel

$$\frac{(N_1 - r - 2s + \Lambda_{rs})!\,N_2!}{\Lambda_{rs}!} = \exp\{(N_1 - r - 2s)\ln(N_1 - r - 2s + \Lambda_{rs}) + \Lambda_{rs}\ln[(N_1 - r - 2s + \Lambda_{rs})/\Lambda_{rs}] + N_2\ln N_2 - (N_1 - r - 2s) - N_2\} \qquad (9)$$

Bei der Berechnung der II. Näherung ist der Störungseffekt, aber nicht seine Modifikation durch die Solvatation zu berücksichtigen. Es ergibt sich dann, wie an anderer Stelle ausführlich gezeigt worden ist[21]), für die rechte Seite der Gl. (9)

$$\exp\{N_1\ln(N_1 + \Lambda) + \Lambda\ln[(N_1 + \Lambda)/\Lambda] + N_2\ln N_2 - N_1 - N_2\}(N_1 + \Lambda)^{-(r+2s)}$$

wo Λ die in der üblichen Weise bestimmte Zahl der virtuellen FM ist. Mit Gl. (6), (7), (8) folgt daraus

$$Z = \exp\{N_1\ln(N_1 + \Lambda) + \Lambda\ln[(N_1 + \Lambda)/\Lambda] + N_2\ln N_2 - N_1 - N_2\} \sum \frac{N_1!\,\varkappa_2^r\,\varkappa_3^s}{[N_1 - (2r+3s)]!\,r!\,s!\,N_1^{r+2s}} \qquad (10)$$

wo

$$\varkappa_2 = \frac{N_1}{2(N_1 + \Lambda)} \sum_{\nu} [\exp(-E_2^*/kT)(\Gamma_2/\Gamma_1)^m - 1] = \frac{1}{2}\gamma\Phi_2 \qquad (11)$$

und

*) Dabei ist vorausgesetzt, daß die Nachbarn eines Gitterpunktes nicht selbst nächste Nachbarn sind.

$$\varkappa_3 = \frac{N_1^2}{6\,(N_1+\Lambda)^2}\sum_{\mu}\left[\exp\left(-E_3^*/kT\right)\left(\Gamma_2/\Gamma_1\right)^{{}^2l+{}^3l}\right.$$
$$\left.\left(\Gamma_3/\Gamma_1\right)^{{}^3l}-1\right] = \frac{1}{6}\,\gamma^2\,\Phi_3 \qquad (12)$$

ist und $\gamma = N_1/(N_1+\Lambda)$ den virtuellen Molenbruch[2]) bedeutet. Die gesamte Verteilungsfunktion $B(T)$ wird damit

$$B(T) = \exp\left(-E_0/kT\right)\Gamma_1^{N_2+nN_1}\exp\left\{N_1\ln\left(N_1+\Lambda\right)\right.$$
$$\left.+\,\Lambda\ln\left[\left(N_1+\Lambda\right)/\Lambda\right]+N_2\ln N_2-N_1-N_2\right\}$$
$$\sum\frac{N_1!\,\varkappa_2^r\,\varkappa_3^s}{\left[N_1-(2r+3s)\right]!\,r!\,s!\,N_1^{r+2s}} \qquad (13)$$

wo jetzt auch der Term $r=0$, $s=0$ in die Summierung einzubeziehen ist. Den Summenfaktor bringen wir auf die Form (14)

$$F = \sum\frac{N_1^{N_1-(2r+3s)}\left(\varkappa_2 N_1\right)^r\left(\varkappa_3 N_1\right)^s N_1!\,N_1^{-N_1}}{\left[N_1-(2r+3s)\right]!\,r!\,s!}$$

Dieser Ausdruck kann, wie Ursell[7]) gezeigt hat, in II. Näherung approximiert werden durch

$$F = \exp\left(N_1 g\right) \qquad (15)$$

mit

$$g = \varkappa_2 - 2\varkappa_2^2 + \varkappa_3 \qquad (16)$$

Es wird somit

$$\ln B\,(T) = -\frac{E_0}{kT} + \left(N_2+nN_1\right)\ln\Gamma_1 + N_1\ln\left(N_1+\Lambda\right)$$
$$+\,\Lambda\ln\frac{N_1+\Lambda}{\Lambda} + N_2\ln N_2 - N_1 - N_2$$
$$+\,N_1\left(\frac{1}{2}\,\gamma\,\Phi_2 - \frac{1}{2}\,\gamma^2\,\Phi_2^2 + \frac{1}{6}\,\gamma^2\,\Phi_3\right) \qquad (17)$$

II. Die lokalen Verteilungsfunktionen.

Um die lokalen Verteilungsfunktionen Φ_2 und Φ_3 zu ermitteln, benötigen wir explizite Ausdrücke für die Funktionen Γ. Wir können uns hier mit einer einfachen Näherung begnügen und wählen daher, wie dies kürzlich für amorphe feste Hochpolymere auch Frith und Tuckett[8]) getan haben, für die zwischenmolekularen Schwingungen das Einsteinsche Modell der Planckschen Oszillatoren. Dann wird

$$\Gamma_1 = \left[\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\,\nu_1}{kT}\right)}\right]^3 \approx \left(\frac{h\,\nu_1}{kT}\right)^{-3},$$
$$\Gamma_2 \approx \left(\frac{h\,\nu_2}{kT}\right)^{-3}, \qquad \Gamma_3 \approx \left(\frac{h\,\nu_3}{kT}\right)^{-3} \qquad (18)$$

(ν = Frequenz, h = Plancksches Wirkungsquantum).

Schreiben wir

$$\nu_2 = \nu_1 + \Delta_2\nu, \qquad \nu_3 = \nu_1 + \Delta_3\nu \qquad (19)$$

so treten in den lokalen Verteilungsfunktionen im Exponenten die Größen

$$m\,\eta_2 = \frac{E_2^* + 3\,m\,kT\ln\frac{\nu_1+\Delta_2\nu}{\nu_1}}{kT},$$
$${}^2l\,\eta_2 + {}^3l\,(\eta_2+\eta_3) = \qquad (20\,a)$$
$$\frac{E_3^* + 3({}^2l+{}^3l)\,kT\ln\frac{\nu_1+\Delta_2\nu}{\nu_1} + 3^3l\,kT\ln\frac{\nu_1+\Delta_3\nu}{\nu_1}}{kT}$$

auf. Sind die Nachbarn eines Gitterpunktes selbst wieder nächste Nachbarn, so hat man Exponenten der Form

$${}^2l\,\eta_2 + {}^3l\,\eta_3 = \qquad (20\,b)$$
$$\frac{E_3^* + 3^2l\,kT\ln\frac{\nu_1+\Delta_2\nu}{\nu_1} + 9^3l\,kT\ln\frac{\nu_1+\Delta_3\nu}{\nu_1}}{kT}$$

Entwickelt man die Logarithmen unter der Voraussetzung $\nu_1 \gg \Delta_2\nu$, $\nu_1 \gg \Delta_3\nu$, so erhält man

$$m\,\eta_2 = \frac{E_2^* + 3\,m\,kT\,\frac{\Delta_2\nu}{\nu_1}}{kT} \qquad (20\,c)$$

und entsprechend für die übrigen Ausdrücke. Da kT die mittlere statistische Energie eines Oszillators und diese andererseits bei einem einzelnen Oszillator durch $\nu_1 J$ (J = Wirkungsvariable) gegeben ist, so ist die in Gl. (20c) enthaltene Bedingung für die früher[1]) benutzte Näherung identisch mit der dort auf einem ganz anderen Wege abgeleiteten. Wir erhalten somit die lokale Verteilungsfunktion der Zweiergruppen, indem wir in der früheren Formel ε durch η_2 ersetzen. Um die Einheitlichkeit der Formulierung zu wahren, werden wir jedoch die Summierung durch eine Integration approximieren, wie es bei der Berechnung von Φ_3 notwendig wird. Wir beschränken uns auf starre FM und erhalten mit Berücksichtigung von $n \gg 1$

$$\Phi_2 = (z-2)\,n^2\left[\exp\left(-\eta_2/kT\right)-1\right]$$
$$+\,4\,(z-2)\,\frac{kT}{\eta_2}\left[\exp\left(-2\,\eta_2/kT\right)\right.$$
$$\left.-\exp\left(-n\,\eta_2/kT\right)\right] - 2\,(z-2)\exp\left(-n\,\eta_2/kT\right)$$
$$-\,4\,(z-2)\,n \qquad (21)$$

(z = Koordinationszahl).

Die Berechnung von Φ_3 erfordert Annahmen über die Struktur des Gitters und der Bausteine. Wir setzen voraus $z \geqq 4$ und betrachten zunächst den Fall, daß die Bausteine homogen und die nächsten Nachbarn eines Gitterpunktes nicht selbst nächste Nachbarn sind. Es ist dann

$$\Phi_3 = 2\,(z-2)^2\,n^4\exp\left(-2\,\eta_2/kT\right)$$
$$+\,24\,(z-2)^2\,n\sum_{m=2}^{n-1}(n-m)\exp\left[-(m+1)\,\eta_2/kT\right]$$
$$+\,24\,(z-2)\,(z-3)\,n\sum_{m=2}^{n-1}\exp\left[-\left(m\,\eta_2+\eta_3\right)/kT\right]$$
$$+\,12\,(z-2)\,(z-3)\,n^2\exp\left[-\left(n\,\eta_2+\eta_3\right)/kT\right]$$
$$+\,16\,(z-2)^2\sum_{m=2}^{n-1}\sum_{l=2}^{n-m}\exp\left[-(l+m)\,\eta_2/kT\right]$$
$$+\,16\,(z-2)\,(z-3)\sum_{m=2}^{n-1}\sum_{l=1}^{m}\exp\left[-\left(n\,\eta_2+l\,\eta_3\right)/kT\right]$$
$$+\,16\,(z-2)\,(z-3)\sum_{m=2}^{n-1}\sum_{l=2}^{m}\exp\left[-\left(m\,\eta_2+l\,\eta_3\right)/kT\right]$$
$$+\,16\,(z-2)\,(z-3)\sum_{m=2}^{n-2}\sum_{l=1}^{m-1}\exp\left\{-\left[m\left(\eta_2+\eta_3\right)+l\,\eta_2\right]/kT\right\}$$

$$+ 16(z-2)(z-3)\sum_{l=2}^{n-1}\exp[-(n\eta_2+l\eta_3)/kT]$$
$$+ 8(z-2)(z-3)\exp[-n(\eta_2+\eta_3)/kT]$$
$$- (z-2)^2[2n^4+24n\sum_{m=2}^{n-1}(n-m)+16\sum_{m=2}^{n-1}(n-m-1)]$$
$$- (z-2)(z-3)[24n\sum_{m=2}^{n-1}m+12n^2+16\sum_{m=2}^{n-1}m$$
$$+ 16\sum_{m=2}^{n-1}(m-1)+16\sum_{m=2}^{n-2}(n-m-1)$$
$$+ 16(n-2)+8] \qquad (22)$$

Die einzelnen Glieder dieses Ausdruckes haben folgende Bedeutung: Das erste enthält die Konfigurationen, bei welchen je zwei FM der Dreiergruppe mit je einem Baustein benachbart sind, die drei folgenden solche, bei welchen sich an zwei mit m Bausteinen benachbarte FM ein drittes mit einem Baustein anlagert. Die folgenden sechs Glieder stellen die Parallellagerung dreier FM dar, und zwar die Typen, die in Abb. 1 angedeutet sind.

Wir approximieren die Summen durch Integrale. Es ergeben sich dann folgende Typen

$$\int_2^{n-1}\exp[-m\eta_2/kT]\,dm$$
$$= \frac{kT}{\eta_2}\{\exp[-2\eta_2/kT]-\exp[-(n-1)\eta_2/kT]\} \qquad (I)$$

$$\int_2^{n-1} m\exp[-m\eta_2/kT]\,dm = \frac{kT}{\eta_2}\{2\exp[-2\eta_2/kT]$$
$$-(n-1)\exp[-(n-1)\eta_2/kT]\}$$
$$+\left(\frac{kT}{\eta_2}\right)^2\{\exp[-2\eta_2/kT]$$
$$-\exp[-(n-1)\eta_2/kT]\} \qquad (II)$$

$$\int_2^{n-1}\int_2^{n-m}\exp[-(l+m)\eta_2/kT]\,dm\,dl$$
$$= \left(\frac{kT}{\eta_2}\right)^2\{\exp[-4\eta_2/kT]-\exp[-(n+1)\eta_2/kT]\}$$
$$-\frac{kT}{\eta_2}\{(n-1)\exp[-n\eta_2/kT]$$
$$-2\exp[-n\eta_2/kT]\} \qquad (III)$$

$$\int_2^{n-1}\int_2^{m}\exp[-(m\eta_2+l\eta_3)/kT]\,dm\,dl$$
$$= \frac{(kT)^2}{\eta_2\eta_3}\{\exp[-2(\eta_2+\eta_3)/kT]$$
$$-\exp[-[(n-1)\eta_2+2\eta_3]/kT]\}$$
$$+\frac{(kT)^2}{(\eta_2+\eta_3)\eta_3}\{\exp[-(n-1)(\eta_2+\eta_3)/kT]$$
$$-\exp[-2(\eta_2+\eta_3)/kT]\} \qquad (IV)$$

Berücksichtigt man, daß $\eta_2 \approx \eta_3$ und $n \gg 1$, so folgt

$$\Phi_3 = 2(z-2)^2 n^4[\exp(-2\eta_2/kT)-1]$$
$$+24(z-2)^2 n\left\{n\frac{kT}{\eta_2}\exp[-3\eta_2/kT]\right.$$
$$\left.-\left(\frac{kT}{\eta_2}\right)^2[\exp(-3\eta_2/kT)-\exp(-n\eta_2/kT)]\right\}$$
$$+24(z-2)(z-3)n\left\{\frac{kT}{\eta_2}[2\exp(-3\eta_2/kT)\right.$$
$$\left.-n\exp(-n\eta_2/kT)]+\left(\frac{kT}{\eta_2}\right)^2[\exp(-3\eta_2/kT)\right.$$
$$\left.-\exp(-n\eta_2/kT)]\right\}+16(z-2)^2\left(\frac{kT}{\eta_2}\right)^2$$
$$\{\exp(-4\eta_2/kT)-\exp(-n\eta_2/kT)\}$$
$$-16(z-2)^2\frac{kT}{\eta_2}n\exp(-n\eta_2/kT)$$
$$+16(z-2)(z-3)\left(\frac{kT}{\eta_2}\right)^2$$
$$\{\exp(-2\eta_2/kT)-\exp(-n\eta_2/kT)\}$$
$$+16(z-2)(z-3)\frac{kT}{\eta_2}n\exp(-n\eta_2/kT)$$
$$+16(z-2)(z-3)\left(\frac{kT}{\eta_2}\right)^2\exp(-4\eta_2/kT)$$
$$+8(z-2)(z-3)\left(\frac{kT}{\eta_2}\right)^2\{3\exp(-2n\eta_2/kT)$$
$$-6\exp(-n\eta_2/kT)+\exp(-5\eta_2/kT)\}$$
$$+16(z-2)(z-3)\frac{kT}{\eta_2}\{\exp(-n\eta_2/kT)$$
$$-\exp(-2n\eta_2/kT)\}-20(z-2)^2n^3$$
$$-12(z-2)(z-3)n^3$$
$$-(z-2)(z-3)[12n^2\exp(-n\eta_2/kT)$$
$$+8\exp(-2n\eta_2/kT)] \qquad (23)$$

Häufig läßt sich dieser komplizierte Ausdruck wesentlich vereinfachen. Für $\eta_2 > 0$ genügt es bei nicht zu kleinem n, das erste Glied

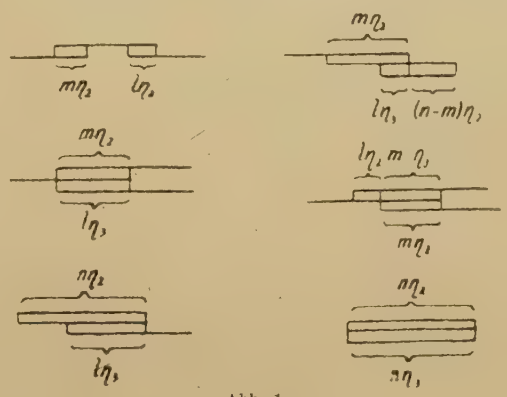


Abb. 1.

zu berücksichtigen. Wenn $\eta_2 < 0$ ist und kT/η_2 gegen n vernachlässigt werden kann, kommt man mit dem zweiten Glied der zweiten geschweiften Klammer aus. Für hinreichend kleine η_2 kann man die Exponentialfunktionen in Φ_2 und Φ_3 entwickeln und mit dem linearen Gliede abbrechen. Dann ergibt sich

$$\Phi_2 = -3(z-2)n^2\frac{\eta_2}{kT} \qquad (23\,a)$$

und

$$\Phi_3 = -8(z-2)(2z-5)n^4\frac{\eta_2}{kT}.$$

Sind die nächsten Nachbarn eines Gitterpunktes selbst wieder nächste Nachbarn, was zum Beispiel bei der dichtesten Kugelpackung zutrifft, so ist in Gl. (22) an Stelle von $l\eta_3$ zu setzen $l(3\eta_3-\eta_2)$. Auf die vollständige Wiedergabe der umständlichen Formel verzichten wir.

Wenn die einzelnen Bausteine hinsichtlich der zwischenmolekularen Kräfte verschiedenartige (polare und unpolare) Gruppen enthalten, kann es eintreten, daß etwa in einem polaren LM bei paralleler Lagerung dreier FM alle unpolaren Gruppen sich innerhalb des Komplexes befinden, alle polaren außen, und damit die Dreiergruppen energetisch tiefer liegen als der Normalzustand und die Zweiergruppen. Die vollständige Berechnung von Φ_3 für derartige Fälle ist nur auf Grund sehr spezieller Annahmen möglich. Man kann aber allgemein sagen, daß diese Verhältnisse jedenfalls nur für einen kleinen Bruchteil der Konfigurationen der Dreiergruppen zutreffen werden. Da diese dann den Hauptbeitrag zu Φ_3 liefern, setzen wir als einfache Näherung für diesen Fall

$$\Phi_3 = 4\,(z-2)\,[\exp(-n\,\eta_3/k\,T) - 1] \qquad (23\,b)$$

III. Die thermodynamischen Funktionen.

Aus Gl. (17) folgt, wie früher[1,2]) gezeigt, für das thermodynamische Potential der Lösung

$$F_L = F_{L_{\text{ath}}} - R\,T\,n_1\left(\frac{1}{2}\,\gamma\,\Phi_2 - \frac{1}{2}\,\gamma^2\,\Phi_2^2 + \frac{1}{6}\,\gamma^2\,\Phi_3\right) \qquad (24)$$

($F_{L_{\text{ath}}}$ = thermodynamisches Potential der athermischen Lösung, n_1 = Molzahl der FM, R = Gaskonstante). Daraus erhält man für das chemische Potential des LM

$$\mu_2 = \mu_{2\,\text{ath}} + R\,T\,\gamma^2\,\frac{\partial\lambda}{\partial n_2}\left(\frac{1}{2}\,\Phi_2 - \gamma\,\Phi_2^2 + \frac{1}{3}\,\gamma\,\Phi_3\right) \qquad (25)$$

($\mu_{2\,\text{ath}}$ = chemisches Potential der athermischen Lösung, n_2, λ = Molzahlen des LM und der virtuellen FM). Da wir den Störungseffekt nur in I. Näherung zu berücksichtigen haben, können wir setzen

$$\Delta = (N_2 + n\,N_1)\,f(z) - \left(1 + \frac{1}{2}\,\alpha_n\right) f(z)\,n\,N_1 \qquad (26)$$

[$f(z)$ = Zahl der virtuellen FM, die sich von einem Gitterpunkt aus aufbauen lassen; α_n = Störungsparameter[2])] und weiter, wenn wir 1 gegen n bzw. α_n vernachlässigen

$$\gamma = \frac{1}{f(z)}\,\frac{N_1}{N_2 + n\,N_1}\left(1 + \frac{1}{2}\,\alpha_n\,n\,\frac{N_1}{N_2 + n\,N_1}\right) \qquad (27)$$

Aus Gl. (25), (26), (27) erhält man, wenn man die expliziten Formeln für die athermische Lösung[2]) einführt, die folgenden Ausdrücke:

Freie Energie der Verdünnung

$$\Delta\mu_2 = -R\,T\,N_1\left\{1 + \frac{1}{2}\left[\alpha_n\,n - \frac{1}{f(z)}\,\Phi_2\right]N_1 + \frac{1}{2}\left[2\,\beta\,n^2 + \frac{1}{2}\,\alpha_n^2\,n^2 - \frac{1}{2\,f(z)}\,\alpha_n\,n\,\Phi_2 + \frac{2}{f(z)^2}\,\Phi_2^2 - \frac{2}{3\,f(z)^2}\,\Phi_3\right]N_1^2\right\} + p\,\Delta V_2 \qquad (28)$$

Verdünnungsentropie

$$\Delta s_2 = \alpha\,N_1\left\{1 + \frac{1}{2}\left[\alpha_n\,n - \frac{1}{f(z)}\left(\Phi_2 + T\,\frac{\partial\Phi_2}{\partial T}\right)\right]N_1 + \frac{1}{2}\left[2\,\beta\,n^2 + \frac{1}{2}\,\alpha_n^2\,n^2 - \frac{1}{2\,f(z)}\,\alpha_n\,n\left(\Phi_2 + T\,\frac{\partial\Phi_2}{\partial T}\right) + \frac{2}{f(z)^2}\left(\Phi_2^2 + 2\,T\,\Phi_2\,\frac{\partial\Phi_2}{\partial T}\right) - \frac{2}{3\,f(z)^2}\left(\Phi_3 + T\,\frac{\partial\Phi_3}{\partial T}\right)\right]N_1^2\right\} - p\,\frac{\partial(\Delta V_2)}{\partial T} \qquad (29)$$

Verdünnungswärme

$$\Delta H_2 = -\frac{R\,T^2}{2\,f(z)}\,N_1^2\left\{\frac{\partial\Phi_2}{\partial T} + \left[\frac{1}{2}\,\alpha_n\,n\,\frac{\partial\Phi_2}{\partial T} - \frac{4}{f(z)}\,\Phi_2\,\frac{\partial\Phi_2}{\partial T} + \frac{2}{3\,f(z)}\,\frac{\partial\Phi_3}{\partial T}\right]N_1\right\} - p\,T^2\,\frac{\partial(\Delta V_2/T)}{\partial T} \qquad (30)$$

Hier ist $N_1 = N_1/(N_2 + n\,N_1)$ und β der Koeffizient des linearen Gliedes in der Entwicklung der Funktion $\alpha(N_1{}^*)$*), V_2 das partiale Molvolumen des LM.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

Für die Diskussion können wir auf Grund der experimentellen Ergebnisse $\Delta V_2 = 0$ setzen. In den kubischen Gliedern werden wir den von der athermischen Lösung herrührenden Term $2\,\beta + \frac{1}{2}\,\alpha_n n$ nicht berücksichtigen. Wie demnächst an anderer Stelle gezeigt wird, konvergiert die betreffende Entwicklung sehr schlecht; bei den hier in Betracht kommenden Konzentrationen ist die Abweichung der Funktion von dem linearen Verlauf noch sehr gering und mit Rücksicht auf die Meßgenauigkeit zu vernachlässigen. Ferner werden wir in den η das Frequenzglied vernachlässigen.

Wir legen der Diskussion die für starre FM geltenden Formeln zu Grunde. Für Zellulosederivate wird diese Auffassung gestützt durch die Sedimentationsmessungen von Signer und v. Tavel[9]) an Methylzellulose sowie von Campbell und Johnson[10]) an Nitrozellulose. Argumente, die bei Polystyrol und Kautschuk für die gleiche Annahme sprechen, sind früher[1,2]) erörtert worden. Im letzteren Falle bestehen allerdings beträchtliche Schwierigkeiten, vor allem im Hinblick auf die Theorie der Kautschukelastizität.

a) $\eta_2 > 0$.

Es ergibt sich für die Verdünnungswärme

$$\Delta H_2 = -\frac{1}{2}\,\frac{z-2}{z}\left\{E_2\exp(-E_2/R\,T)\,N_1{}^{*2} + \frac{z-2}{z}\,n\,E_2\left[\frac{9}{2}\exp(-E_2/R\,T) - \frac{4}{3}\exp(-2\,E_2/R\,T)\right]N_1{}^{*3}\right\} \qquad (30\,a)$$

*) Diese Funktion stellt die Verallgemeinerung des Störungsparameters α_n für beliebige Konzentrationen dar.

für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_2 = R\frac{N_1^*}{n}\left\{1+\frac{z-2}{z}n\left[1-\frac{1}{2}\exp(-E_2/RT)\right.\right.$$
$$(1+E_2/RT)\Big]N_1^* + \frac{1}{2}\left(\frac{z-2}{z}\right)^2 n^2\left[\frac{23}{6}\right.$$
$$-\frac{9}{2}\exp(-E_2/RT)(1+E_2/RT)$$
$$\left.\left.+\frac{2}{3}\exp(-2E_2/RT)(1+2E_2/RT)\Big]N_1^{*2}\right\} \quad (29\,a)$$

für den osmotischen Druck

$$P = \frac{RT}{V_2}\frac{N_1^*}{n}\left\{1+\frac{z-2}{z}n\left[1-\frac{1}{2}\exp(-E_2/RT)\right]N_1^*\right.$$
$$+\frac{1}{2}\left(\frac{z-2}{z}\right)^2 n^2\left[\frac{23}{6}-\frac{9}{2}\exp(-E_2/RT)\right.$$
$$\left.\left.+\frac{2}{3}\exp(-2E_2/RT)\right]N_1^{*2}\right\} \quad (28\,a)$$

[E_2 = Wechselwirkungsenergie eines Bausteinpaares pro Mol, $N_1^* = nN_1/(N_2+nN_1)$ = Volumenbruch).

Diese Funktionen sind in Abb. 2—4, Kurve I für die dort angegebenen Werte der Parameter dargestellt.

Die Verdünnungswärme ist stets negativ. Sie verläuft zunächst praktisch quadratisch, bei höheren Konzentrationen überwiegt das kubische Glied. Nach den Messungen von G. V. Schulz[11, 12, 13]) besitzt das System Nitrozellulose-Azeton diese Eigenschaften. In diesem Falle liegt somit eine molekulardisperse Lösung vor.

Die Verdünnungsentropie liegt höher als die der entsprechenden athermischen Lösung. Auch das kubische Glied der Solvatation bewirkt hier keine Kompensation der athermischen Verdünnungsentropie. Der Widerspruch zwischen der Theorie und den experimentellen Entropiewerten des Systems Nitrozellulose-Azeton, die G. V. Schulz[11, 12]) bestimmt hat, bleibt somit nach wie vor ungeklärt.

Viel stärker als die Verdünnungsentropie wird der osmotische Druck durch die Solvatation erhöht. Es ist nach der Figur verständlich, daß die experimentellen Daten an Nitrozellulose-Azeton nicht durch die Theorie der athermischen Lösung erklärt werden können[14]).

b) $\eta_2 > 0$, $\eta_3 < 0$.

Die molekularen Voraussetzungen dieses Falles sind bereits in II. erörtert worden. Mit Benützung von Gl. (23b) erhält man

$$\Delta H_2 = -\frac{1}{2}\frac{z-2}{z}\left\{E_2\exp(-E_2/RT)N_1^{*2}\right.$$
$$+\frac{z-2}{z}\left[nE_2\exp(-E_2/RT)\right.$$
$$-\frac{4}{3}nE_2\exp(-2E_2/RT)$$
$$\left.\left.+\frac{8}{3(z-2)n^2}E_3\exp(-nE_3/RT)\right]N_1^{*3}\right\} \quad (30\,b)$$

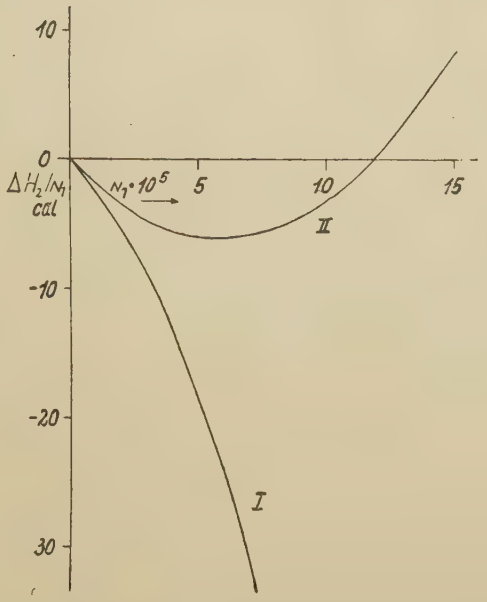


Abb. 2. Verdünnnngswärmen. Kurve I nach Gl. (30a): $z = 4$, $n = 100$, $E_2 = 100$ cal, $T = 300{,}2°$ abs. Kurve II nach Gl. (30b): $E_3 = -90$ cal, sonst wie Kurve I.

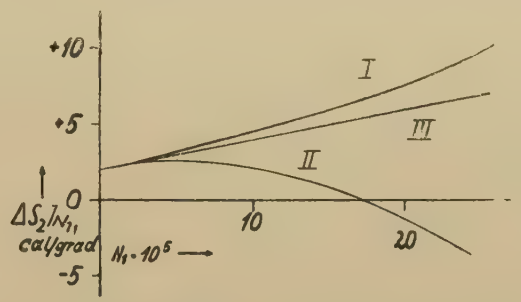


Abb. 3. Verdünnungsentropien. Kurve I nach Gl. (29a): $z = 4$, $n = 200$, $E_2 = 200$ cal, $T = 300{,}2°$ abs. Kurve II nach Gl. (29b): $E_3 = -52$ cal, sonst wie Kurve I. Kurve III: Athermische Lösung, Werte der Parameter wie bei I und II.

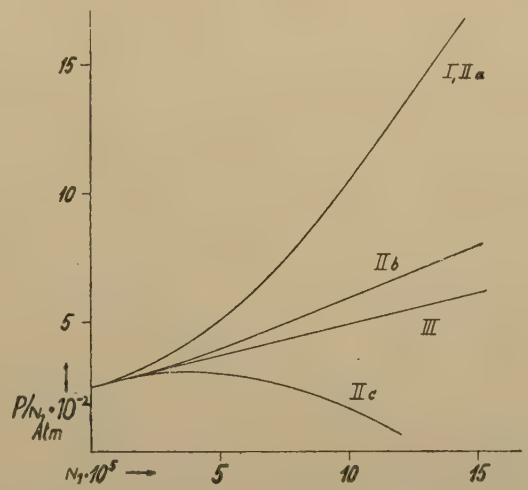


Abb. 4. Osmotische Drucke. Kurve I nach Gl. (28a): $z = 4$, $n = 200$, $E_2 = 200$ cal, $V_2 = 0{,}1$ l, $T = 300{,}2°$ abs. Kurve IIa nach Gl. (28b): $E_3 = -45$ cal, sonst wie Kurve I. Diese Kurve fällt praktisch mit I zusammen. Kurve IIb nach Gl. (28b): $E_3 = -62$ cal, sonst wie I. Kurve IIc nach Gl. (28b): $E_3 = -64$ cal, sonst wie I. Kurve III: athermische Lösung, Werte der Parameter wie bei I und II.

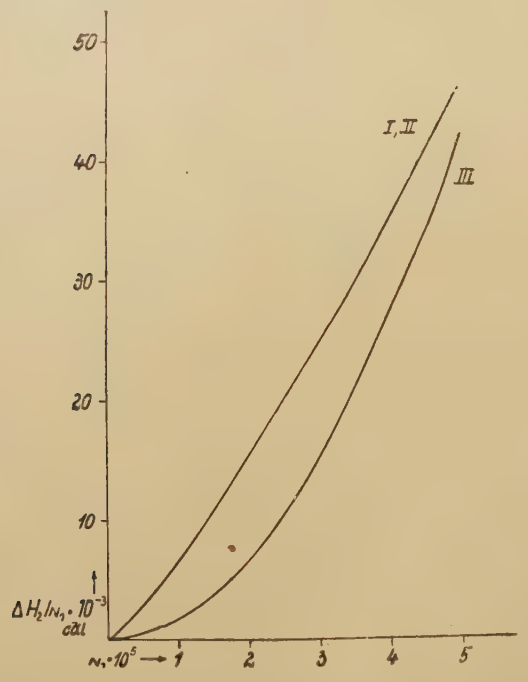


Abb. 5. Verdünnungswärmen. Kurve I: Experimentelle Ergebnisse an dem System Kautschuk-Benzol [18]); $n = 4114$, $T = 298{,}2°$ abs. Kurve II nach Gl. (30c): $z = 2{,}35$; $E_3 = 0{,}98$ cal, sonst wie I. Kurve III nach Gl. (30d): $z = 4$, $E_3 = 0{,}05$ cal, sonst wie I.

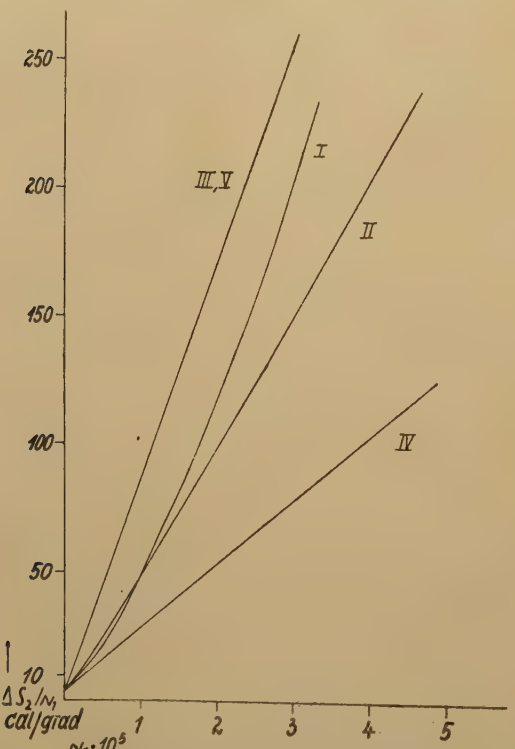


Abb. 6. Verdünnungsentropien. Kurve I: Experimentelle Ergebnisse an Kautschuk-Benzol [18]): $n = 4114$, $T = 298{,}2°$ abs. Kurve II nach Gl. (29c): $z = 2{,}35$, $E_3 = 0{,}98$ cal, sonst wie I. Kurve III nach Gl. (29d): $z = 4$, $E_3 = 0{,}05$ cal, sonst wie I. Kurve IV: athermische Lösung, Werte der Parameter wie II. Kurve V: Athermische Lösung, Werte der Parameter wie III.

$$\Delta s_2 = R\frac{N_1^*}{n}\Big\{1 + \frac{z-2}{z}n\Big[1 - \frac{1}{2}\exp(-E_2/RT)(1+E_2/RT)\Big]N_1^* + \frac{1}{2}\Big(\frac{z-2}{z}\Big)^2 n^2\Big[\frac{23}{6} - \frac{9}{2}\exp(-E_2/RT)(1+E_2/RT) + \frac{2}{3}\exp(-2E_2/RT)(1+2E_2/RT) - \frac{8}{3(z-2)n^4}\exp(-nE_3/RT)(1+nE_3/RT)\Big]N_1^{*2}\Big\} \quad (29\,b)$$

$$P = \frac{RT}{V_2}\frac{N_1^*}{n}\Big\{1 + \frac{z-2}{z}n\Big[1 - \frac{1}{2}\exp(-E_2/RT)\Big]N_1^* + \frac{1}{2}\Big(\frac{z-2}{z}\Big)^2 n^2\Big[\frac{23}{6} - \frac{9}{2}\exp(-E_2/RT) + \frac{2}{3}\exp(-2E_2/RT) - \frac{8}{3(z-2)n^4}\exp(-nE_3/RT)\Big]N_1^{*2}\Big\} \quad (28\,b)$$

E_3 = Molare Wechselwirkungsenergie pro Bausteintripel). Diese Funktionen sind in Abb. 2—4, Kurve II dargestellt. Die Verdünnungswärme beginnt mit negativen Werten, durchläuft ein Minimum und steigt dann zu positiven Werten an. Ein derartiger Verlauf ist von Kunze[15]) an dem System Triazetylzellulose-Dioxan beobachtet worden. Die Messungen von Hagger und van der Wyk[16]) an Azetylzellulose-Tetrachloräthan geben nur den absteigenden Teil der Kurve. Die Analyse ihrer Daten mittels der Methode der kleinsten Quadrate ergibt jedoch ein beträchtliches positives kubisches Glied, wie bereits früher[1]) gezeigt wurde.

Die Verdünnungsentropie liegt tiefer als die der athermischen Lösung. Sie steigt nur wenig über den Wert der idealen Lösung an, fällt nach Durchlaufen eines Maximums unter denselben und wird schließlich negativ. Diese Verhältnisse haben Hagger und van der Wyk[16]) an Azetylzellulose-Tetrachloräthan gefunden und gleich durch den Einfluß der Solvatation erklärt. Die Daten von Kunze[15]) für Triazetylzellulose-Dioxan geben dagegen nur einen Anstieg über den Wert der dialen Lösung hinaus. Hier liegt somit in der Tat der früher[1]) bei der thermodynamischen Theorie der Solvatation erwähnte Fall vor, daß die anomale Verdünnungsentropie der athermischen Lösung durch die Solvatation kompensiert bzw. überkompensiert wird. Die Theorie zeigt jedoch, daß dieser Fall keineswegs die Regel, sondern an ziemlich spezielle Voraussetzungen gebunden ist.

Der osmotische Druck zeigt einen sehr verschiedenen Verlauf je nach dem Wert von E_3. Falls derselbe genügend groß ist, durchläuft P/N_1 ein Maximum; ob im Anschluß daran die Substanz unlöslich wird oder ein Minimum mit

erneutem Anstieg folgt, entscheiden erst die höheren Glieder, die hier noch nicht berücksichtigt sind. Der letztere Fall ist bei den Systemen Triazetylzellulose-Dioxan[15])und Methylzellulose-Wasser[17]) beobachtet worden. Auch bei Hagger und van der Wyk[16]) deutet der letzte Meßpunkt auf einen Verlauf entsprechend Kurve IIc in Abb. 4.

In all diesen Fällen befinden sich in der Lösung isolierte FM im Gleichgewicht mit Assoziaten („Mizellen") von mindestens je drei FM. Der Wiederanstieg des osmotischen Druckes nach dem Minimum beweist, daß die Zahl der in einer Mizelle assoziierten FM auch nach oben begrenzt ist. Auf die Möglichkeit von Assoziationen hat bereits Kunze[15]) zur Deutung seiner Ergebnisse hingewiesen. Es ist bemerkenswert und in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die Bausteine der Azetyl- und Methylzellulose die unpolare CH_3-Gruppe enthalten, die der Nitrozellulose dagegen nicht. Abb. 4 zeigt auch anschaulich, wie schwierig es ist, aus Messungen des osmotischen Druckes allein weitere Schlüsse zu ziehen. Das umfangreiche hierüber vorliegende experimentelle Material ist daher nur von beschränktem Wert und die Vermehrung der vollständigen thermodynamischen Analysen dringend notwendig.

c) $\eta_2 < 0$.

1. $|n\eta_2| \gg RT$.

Es ergibt sich

$$\Delta H_2 = 2\frac{z-2}{z} n RT \exp(-nE_2/RT) N_1^2 + \left(\frac{z-2}{z}\right)^2 \left[n^3 RT \exp(-nE_2/RT) + 32 n \frac{R^2T^2}{E_2} \exp(-2nE_2/RT) + 8\frac{z-3}{z-2} n^3 RT \exp(-nE_2/RT)\right] N_1^3 \quad (30\,c)$$

$$\Delta s_2 = RN_1\left\{1+\frac{1}{2}\frac{z-2}{z}[n^2+4n\exp(-nE_2/RT)]N_1 + \left(\frac{z-2}{z}\right)^2\left[n^3\exp(-nE_2/RT) + 32\frac{RT}{E_2} n\exp(-2nE_2/RT) + 8\frac{z-3}{z-2} n^3\exp(-nE_2/RT)\right] N_1^2\right\} \quad (29\,c)$$

$$\Delta\mu_2 = -RTN_1\left\{1+\frac{1}{2}\frac{z-2}{z}\left[n^2 + 4\frac{RT}{E_2}\exp(-nE_2/RT)\right]N_1 + \left(\frac{z-2}{z}\right)^2\left[n^2\frac{RT}{E_2}\exp(-nE_2/RT) + 16\left(\frac{RT}{E_2}\right)^2\exp(-2nE_2/RT) - 8\frac{z-3}{z-2} n^2\frac{RT}{E_2}\exp(-nE_2/RT)\right] N_1^2\right\} \quad (28\,c)$$

Diese Funktionen sind in Abb. 5—7 als Kurve II dargestellt.

2. $|n\eta_2| \ll RT$.

Hier ist

$$\Delta H_2 = -\frac{3}{2}\frac{z-2}{z} E_2 N_1^{*2} - \left(\frac{z-2}{z}\right)^2 nE_2\left[\frac{3}{4} + 6\frac{E_2}{RT} + \frac{8}{3}\frac{2z-5}{z-2}\right] N_1^{*3} \quad (30\,d)$$

$$\Delta s_2 = R\frac{N_1^*}{n}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{z-2}{z} n N_1^* - 9\left(\frac{z-2}{z}\right)^2 n^2\left(\frac{E_2}{RT}\right)^2 N_1^{*2}\right\} \quad (29\,d)$$

$$\Delta\mu_2 = -RT\frac{N_1^*}{n}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{z-2}{z} n\left[1+3\frac{E_2}{RT}\right]N_1^* + \left(\frac{z-2}{z}\right)^2 n^2\frac{E_2}{RT}\left[\frac{3}{4}+9\frac{E_2}{RT} + \frac{8}{3}\frac{2z-5}{z-2}\right] N_1^{*2}\right\} \quad (28\,d)$$

Diese Funktionen sind als Kurve III in Abb. 5—7 aufgetragen.

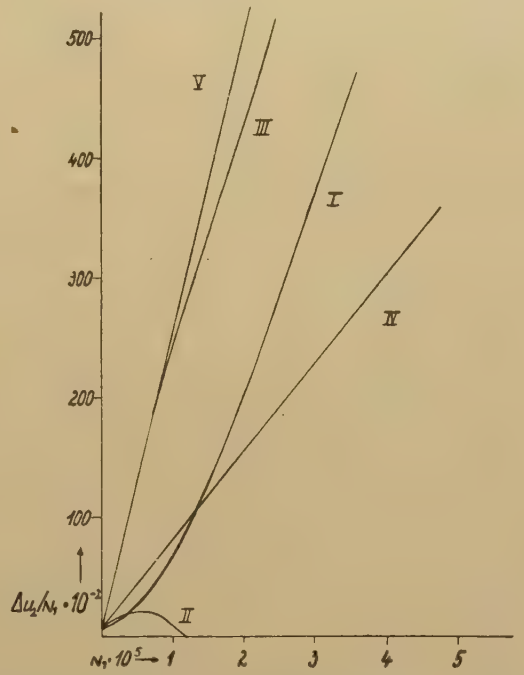


Abb. 7. Freie Energien der Verdünnung. Kurve I: Experimentelle Ergebnisse an Kautschuk-Benzol [18]): $n = 4114$, $T = 298{,}2°$ abs. Kurve II nach Gl. (28c): $z = 2{,}35$, $E_2 = 0{,}98$ cal, sonst wie I. Kurve III nach Gl. (28d): $z = 4$, $E_2 = 0{,}05$ cal, sonst wie I. Kurve IV: athermische Lösung, Werte der Parameter wie II. Kurve V: athermische Lösung, Werte der Parameter wie III.
In dieser Abb. ist durch einen Reproduktionsfehler der Verlauf der Kurve III nicht korrekt wiedergegeben. Sie nähert sich in Wirklichkeit mit wachsendem N_1 der Kurve I.

Für die graphische Darstellung wurde das von Gee und Treloar[18]) gemessene System Kautschuk-Benzol zugrundegelegt. In den Kurven II wurden die früher[1]) in I. Näherung benutzten Werte der Parameter eingesetzt, die

dort auch quantitativ befriedigende Resultate ergaben. Der Faktor $(z—3)$ würde dann hier negativ, was physikalisch sinnlos ist; er wurde daher empirisch bestimmt und zur Angleichung der ΔH_2-Kurve an die experimentellen Daten benutzt.

Es zeigt sich, daß diese Werte bei höheren Konzentrationen zu einem unmöglichen Ergebnis führen, indem die freie Energie der Verdünnung bald positiv und damit die Substanz unlöslich wird.

Die Kurven III nähern sich mit wachsender Konzentration den experimentellen Kurven I, zeigen aber bei niedrigen Konzentrationen erhebliche Abweichungen. Dieses Ergebnis stimmt im wesentlichen mit dem von Orr[19]) erhaltenen überein, der allerdings die Werte $z = 4$ und $E_2 = -400$ cal verwendet. Ob die Ursache der Diskrepanzen in dem bei niedrigen Konzentrationen besonders großen Meßfehlern oder in Effekten, welche von den bisherigen Theorien noch nicht erfaßt werden, zu suchen ist, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

Die Kurven zeigen weiter, daß die Verdünnungsentropie im Falle c1 durch die Solvatation erhöht wird, während sie im Falle c2 praktisch nicht beeinflußt wird. Die freie Energie der Verdünnung wird durch die Solvatation in beiden Fällen gegenüber der athermischen Lösung erniedrigt. Dies Resultat wurde auch von Alfrey und Doty[20]) erhalten.

Zusammenfassung.

Die früher entwickelte statistische Theorie der Solvatation gelöster Fadenmoleküle wird bis zur II. Näherung weitergeführt. Es werden jetzt auch Dreiergruppen von Fadenmolekülen in die Rechnung einbezogen. Ferner werden der Einfluß des Störungseffektes der athermischen Lösung auf die Solvatation und die Änderung der zwischenmolekularen Schwingungen durch dieselbe berücksichtigt.

Die erhaltenen thermodynamischen Formeln werden für eine Reihe von Spezialfällen diskutiert. Die Theorie erklärt die auffallenden Versuchsergebnisse an Lösungen der Zellulosederivate. Die Probleme des quantitativen Vergleichs zwischen Theorie und Experiment werden an Hand des Systems Kautschuk-Benzol diskutiert.

Der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Schrifttum.

[1]) A. Münster, Z. Naturforschg **2a**, 284 (1947).
[2]) A. Münster, Z. Naturforschg **1**, 311 (1946).
[3]) G. V. Schulz, Z. Naturforschg **2a**, 348 (1947).
[4]) G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik (deutsch von O. Redlich), Wien 1927.
[5]) M. L. Huggins, Ind. Engng. Chem. **35**, 216 (1943).
[6]) A. R. Miller, Proc. Cambridge Phil. Soc. **39**, 54, 131 (1943).
[7]) Ursell, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 685 (1927).
[8]) E. M. Frith und R. F. Tuckett, Trans. Faraday Soc. **40**, 251 (1944).
[9]) R. Signer und P. v. Tavel, Helv. chim. Acta **21**, 535 (1938).
[10]) H. Campbell und P. Johnson, Trans. Faraday Soc. **40**, 221 (1944).
[11]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **40**, 319 (1938)
[12]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **180**, 1 (1937).
[13]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **184**, 1 (1939).
[14]) A. Münster, Z. Naturforschg **2a**, 272 (1947).
[15]) F. Kunze, Z. physik. Chem. **188**, 90 (1941).
[16]) O. Hagger und A. J. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta **23**, 484 (1940).
[17]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **177**, 453 (1936).
[18]) G. Gee und L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc. **38**, 147 (1942).
[19]) W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc. **40**, 320 (1944).
[20]) T. Alfrey und P. M. Doty, J. chem. Physics **13**, 77 (1945).
[21]) A. Münster, Z. Naturforschg **3a**, 158 (1948).

Strukturmechanik rheonomer Systeme. XI*)

Zur Frage der zähelastischen Hysteresis

Von H. Umstätter (Berlin) und H. Flaschka (Graz)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1945.)

Vor einiger Zeit wurde in einem Aufsatz dieser Reihe (1) qualitativ berichtet, wie in rheonomen Systemen mit hoher Relaxationsdauer Hysteresiserscheinungen auftreten können. Im folgenden wird untersucht, wie sich aus den Raumdiagrammen der allgemeinen strukturmechanischen Gleichung die verschiedenen Typen zähelastischer Hysteresisschleifen ableiten lassen.

Die Maxwellsche Spannungsgleichung wurde unter der Bedingung abgeleitet, daß die Schergeschwindigkeit dS/dt konstant bleibt. Ist die Schergeschwindigkeit jedoch nicht konstant, sondern eine periodische Funktion der Zeit, so wird die Spannung hinter der Scherung nachhinken, und es kommt zu Hysteresiserscheinungen. Die Maxwellsche Gleichung

$$F_t = E \cdot \tau \cdot \frac{dS}{dt} + C \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad [1]$$

enthält die Konstante $C = F_0 - F_\infty$, wobei F_0 eine Größe ist, die zur Zeit $t = 0$ erreicht wird.

*) Aus technischen Gründen erscheint die Arbeit nach Mitteilung XII (dieses Heft S. 153).

Zur Zeit $t = 0$ kann noch keine endliche, konstante Geschwindigkeit herrschen, weil ein solcher Wert der Geschwindigkeit ohne Beschleunigung nicht plötzlich entstehen kann. Eine plötzliche Beschleunigung von 0 auf dS/dt würde in Inertialsystemen eine unendliche Spannung bedingen.

Auch wenn man von Trägheitswirkungen absieht, kann ein endlicher Wert der Schergeschwindigkeit erst dann erreicht werden, wenn bereits ein Stück Weg (Scherung) zurückgelegt wurde. Während dieser Zeit spielen sich auf dem Wege Vorgänge ab, die durch die Gleichung

$$F_t = \frac{E \cdot S}{ln \frac{t}{\tau}} \qquad [2]$$

beschrieben werden. Setzt man die Gleichung [2] statt F_0 in die Maxwellsche Spannungsgleichung ein, so erhält man

$$F_t = E\tau \cdot \frac{dS}{dt} + \left(\frac{E\tau}{ln \frac{t}{\tau}} - E\tau \cdot \frac{dS}{dt} \right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad [3]$$

Setzt man für

$$dS/dt = v \qquad [4]$$

und integriert, so erhält man

$$S = v \cdot t + K, \qquad [5]$$

woraus sich für $t = 0$, $K = S$ ergibt. Dann wird aus [3] für $S_0/t = S/\tau$ [6]

$$F_t = ES \cdot \left\{ \left(\frac{\tau}{t} + 1 \right) + \left[\frac{1}{ln \frac{t}{\tau}} - \left(\frac{\tau}{t} + 1 \right) \right] \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \right\}$$

Dies ist die allgemeine Gleichung der Strukturmechanik.

Sie gibt Scherverformungen über einen weiten Bereich der plastischen, elastischen und Zähigkeitsverformungen wieder und erstreckt sich über einen Gültigkeitsbereich von vielen Zehnerpotenzen.

Setzt man einfachheitshalber $E = 1$, $S = 1$ und $\tau = 1$, so kommt

$$F_t = \frac{1}{t} + 1 + \left[\frac{1}{ln\, t} - \left(\frac{1}{t} + 1 \right) \right] \cdot e^{-t} \qquad [7]$$

Nach dieser Gleichung sind einige Werte ausgerechnet und in einer Tabelle zusammengestellt.

Daraus ergibt sich folgendes.

Die Scherspannung als Funktion der Scherung ergibt nach [6] eine Gerade. Die Scherspannung als Funktion der Zeit dagegen nimmt von einem bestimmten Wert an ab, geht gegen $-\infty$, schlägt für $t = \tau$ nach $+\infty$ um und nähert sich für $t = \infty$ asymptotisch einem konstanten Wert.

Trägt man sowohl S als auch t gegen die Scherspannung F in ein Raumdiagramm ein,

t	$\frac{1}{t} + 1$	$\frac{1}{ln\, t}$	e^{-t}	F_t
0,0	—	—	—	1,0
0,01	102	—0,217	0,990	0,795
0,02	51	—0,256	0,980	0,769
0,05	21	—0,334	0,951	0,711
0,1	11	—0,434	0,905	0,662
0,2	6	—0,621	0,819	0,577
0,3	4,33	—0,830	0,741	0,507
0,4	3,50	—1,130	0,670	0,398
0,5	3,00	—1,443	0,607	0,303
0,6	2,667	—1,956	0,549	0,128
0,66	—	—	—	0,000
0,7	2,429	—2,800	0,497	—0,170
0,8	2,250	—4,480	0,449	—0,772
0,9	2,111	—9,520	0,407	—2,623
0,95	2,053	—10,49	0,3867	—8,331
1,0	2,00			
1,05	1,952	—20,49	0,3499	+8,439
1,1	1,909	+10,48	0,333	+4,763
1,2	1,833	+5,49	0,3012	+2,935
1,3	1,769	+3,81	0,2725	+2,325
1,4	1,714	+2,97	0,2466	+2,0237
1,5	1,667	+2,47	0,2231	+1,846
1,6	1,625	+2,125	0,2019	+1,726
1,7	1,588	+1,885	0,1827	+1,642
1,8	1,556	+1,700	0,1653	+1,5789
1,9	1,556	+1,558	0,1496	+1,5308
2,0	1,500	+1,443	0,1353	+1,4921
5,0	1,200	+0,622	0,00674	+1,196
10,0	1,1	0,433	0,000054	+1,1099
∞	1,00	0,0	0,0	+1,000

so erhält man Abb. 1, der folgende Singularitäten zu entnehmen sind.

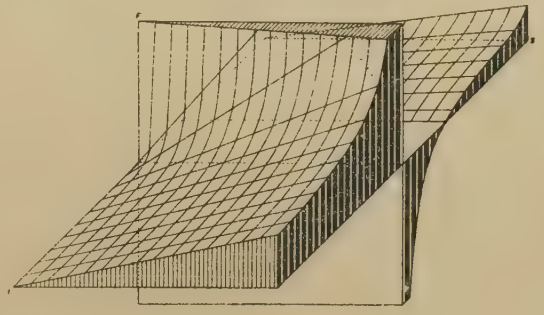


Abb. 1.

1. Für $t = 0{,}66$ wird $F = 0$ unabhängig von S; das heißt, daß es Systeme gibt, die Scherungen aufweisen, ohne innere Spannungen zu haben. Die Deformationen sind bleibend (remanent); das System ist plastisch.

2. Für $t = \tau$ wird $F = \infty$ unabhängig von S. Es gibt also auch Systeme, die Spannungen aufweisen, ohne daß sie merklich verformt werden. Diese Spannungen können erst durch entgegengerichtete Scherungen beseitigt werden. Diese „Koerzitivspannungen" der elastischen Deformation bedingen die Sprödigkeit glasartiger Substanzen.

Ein Diagramm nach Art der Abb. 1 kann also prinzipiell Remanenz und Koerzitivkraft

der elastischen Deformation wiedergeben. Es leuchtet ein, daß das Auftreten von remanenten Deformationen und Koerzitivspannungen nicht nur von der Natur der Substanz (z. B. Relaxationsdauer), sondern auch von den Deformationsbedingungen (z. B. der Scherdauer) abhängen. Es gibt drei interessante Fälle.

1. Die Scherdauer ist klein gegen die Relaxationsdauer und S schwankt periodisch, im

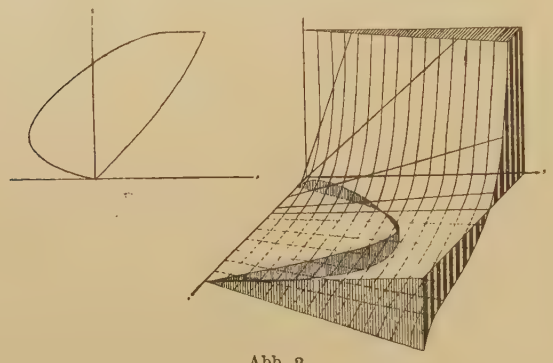


Abb. 2.

einfachsten Falle nach einer Sinuslinie, als Funktion der Zeit. In diesem Falle zeichnet man übersichtlichkeitshalber nur die untere, negative Hälfte des Diagramms heraus und klappt sie nach oben.

Die Versuchsbedingungen sind dann durch die sinusförmige Spur in der S,t Ebene festgelegt. Errichtet man von hier aus Lote bis zu

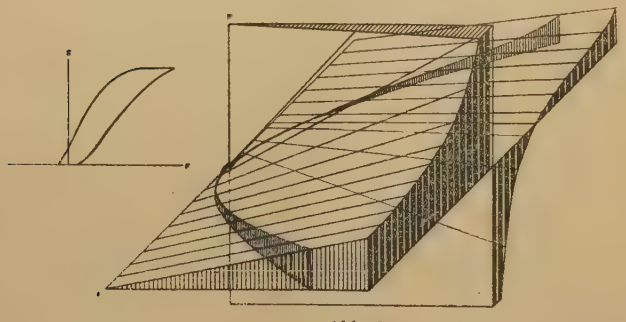


Abb. 3.

den Durchstoßpunkten mit der Zustandsfläche, so erhält man die strichpunktierte Resultierende. Projiziert man jetzt die Scherspannungswerte (schraffierte Fläche) in die F,S Ebene und sieht damit von der Zeitkoordinate ab, so bekommt man das nebenstehende Scherspannungsdiagramm. Aus diesem geht hervor, daß bei einer periodisch schwankenden Scherverformung in der Tat ein erheblicher Betrag an remanenten Deformationen ohne jegliche innere Spannung möglich ist. Eine solche Schleife enthält also alle charakteristischen Eigenschaften plastischer Massen.

2. Die Scherdauer ist gleich oder größer als die Relaxationsdauer. Hierbei ist es zweckmäßig, das ganze Diagramm zu zeichnen.

Trägt man hier den zeitlichen Verlauf der Scherung in die S,t Ebene in Form einer Kosinuslinie ein und errichtet die Lote von dieser Spur aus bis zu den Durchstoßpunkten mit der Zustandsfläche, so erhält man die auch hier strichpunktiert gezeichnete Resultante. Projiziert man nun wieder die Spannungswerte in die F,t Ebene und sieht jetzt, wo der zeitliche Verlauf der Scherung durch die Versuchsbedingungen festgelegt ist, von der Zeitkoordinate ab, so erhält man das nebenstehende Scherspannungsdiagramm.

Dieses zeigt sowohl für $S = 0$ einen endlichen F-Wert, als auch für $F = 0$ einen endlichen S-Wert. Die Schleife charakterisiert daher eine Substanz, die sowohl remanente Deformationen, als auch Koerzitivspannungen aufweist. Wie das Diagramm zeigt, sind diese klein gegenüber der Gesamtdeformation. Man sieht auch, daß die Scherspannung mit der Scherung immer steiler ansteigt. Solches Verhalten zeigt Kautschuk.

3. Ist die Dauer der Einwirkung einer Scherspannung gleich oder größer als die Relaxationsdauer, und ist das System hochviskos, so sind die Versuchsbedingungen durch eine Sinuslinie in der F,t Ebene gegeben.

Errichtet man von dieser Spur aus Lote auf die Zustandsfläche, so erhält man die strichpunktierte Resultante. Projiziert man auch hier wieder die Spannungswerte in die F,S Ebene so erhält man das nebenstehende Diagramm. Diese Schleife charakterisiert ein System, welches erhebliche Scherspannungen aufweisen kann, ohne merklich deformiert zu werden. So verhalten sich Gläser, die schon durch mikroskopisch kleine Scherverformungen (Ritzen mittels Diamanten) so hohe innere Spannungen erhalten, daß sie zu Bruch gehen.

Experimentell lassen sich zähelastische Hysteresisschleifen wie folgt messen.

1. Plastische Stoffe können durch langsame Scherbewegung periodisch deformiert werden. Eine sinusförmige Änderung der Scherung als Funktion der Zeit läßt sich durch Übertragung einer Drehbewegung in eine Hin- und Herbewegung über Kurbel und Pleuelstange erreichen. Wesentlich ist hierbei, daß die Verformungen tangential erfolgen. Die hierbei auftretenden Spannungen werden am besten piezoelektrisch gemessen. Dies hat den Vorteil, daß Spannungsmessungen auf diese Art fast trägheitslos sind und die Meßvorrichtung keine merkliche Deformation erleidet. Den Scherweg könnte man über einen Widerstand mittels einer

Hilfsspannung messen. Auch hier kann durch die hin- und hergehende Bewegung eine dem Scherweg proportionale Spannung erzeugt werden. Die so erhaltenen Spannungsänderungen könnten mittels Kathodenstrahloszillographen trägheitslos sichtbar gemacht werden. Bei richtiger Dimensionierung der Versuchsanordnung ergibt dies auf dem Leuchtschirm direkt die Hysteresisschleifen.

2. Spröde Stoffe können hydraulisch mit periodisch schwankenden Tangentialdrucken beansprucht werden, indem man die Hin- und Herbewegung eines kleinflächigen Pumpenkolbens mit relativ großem Hub in eine periodische Druckschwankung über einen großflächigen Kolben mit geringem Hub untersetzt.

3. Bei zähelastischen Stoffen kann die gleiche Vorrichtung wie bei 1., jedoch mit höheren Drehzahlen, verwendet werden.

Diese Untersuchungsmethoden können eine wertvolle Bereicherung der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung bedeuten. Der in Abb. 3 gegebene Typ von Hysteresisschleifen ist z. B. wichtig für die Prüfung von Kraftfahrzeugreifen. Auch diese werden im Rollen auf der unebenen Fahrbahn bei jeder Umdrehung einmal durch- und wieder zurückgebogen, d. h. periodisch deformiert. Die Scherdauer ist daher hier durch die Umdrehungszahl der Räder (Stundengeschwindigkeit) festgelegt. Da der Flächeninhalt einer solchen Hysteresisschleife ein Maß für die pro Periode aufgenommene und in Wärme umgesetzte Kraft ist, sind solche Schleifen geeignet, sowohl das Stoßdämpfungsvermögen als auch die Erwärmung der Reifen im Gebrauch zu untersuchen. Da die Zusammenhänge zwischen Remanenz und Koerzitivspannung einerseits und Relaxationsdauer und Scherdauer (Fahrgeschwindigkeit) andererseits bekannt sind, können auch wertvolle Schlüsse auf die erforderlichen Struktureigenschaften eines Kautschuks von gewünschten Eigenschaften gezogen werden.

Die durch den Abszissenabschnitt der Abb. 4 dargestellte Koerzitivspannung z. B. ist ein Maß für die Sprödigkeit des Glases und damit für seine Zerbrechlichkeit. Man kann auch hier

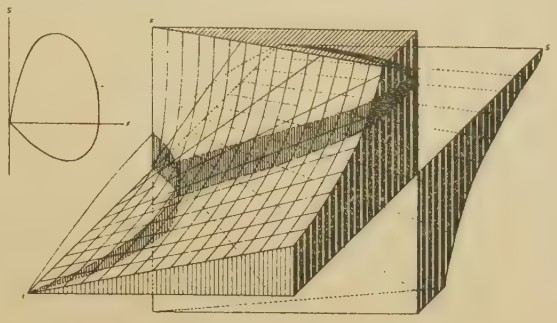


Abb. 4.

durch Aufnahme von Hysteresisschleifen mannigfaltige Charakterisierungsformen für die Eigenschaften organischer und anorganischer Gläser und verwandter Stoffe erhalten.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß sich aus den Raumdiagrammen der allgemeinen Gleichung der Strukturmechanik graphisch Hysteresisschleifen ableiten lassen, die das plastische, elastische und zähe Verhalten rheonomer Systeme quantitativ zu beschreiben gestatten. Diese können als Grundlage für eine zerstörungsfreie, dynamische Materialprüfung dienen, die vielseitigere Eigenschaften aufdecken, als die bisherigen Festigkeitsprüfungen, und auch Zusammenhänge zwischen diesen Eigenschaften und der Struktur der Stoffe erkennen lassen. Es werden Meßmethoden vorgeschlagen, die eine Prüfung mit geringen Materialmengen erlauben, was die Herstellung der erforderlichen Prüflinge im Laboratoriumsmaßstabe erleichtert.

Schrifttum.

[1]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **107**, 81 (1943); **105**, 182 (1943).

Strukturmechanik rheonomer Systeme. XIII

Zur Kinetik präkristalliner Phasen

Von H. Umstätter (Berlin) und I. Hansen-Dannewitz (Hamburg)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1945.)

Vor geraumer Zeit wurde gezeigt, daß sich Tangentialstörungen mit endlicher Geschwindigkeit in Form kompressionsloser Scherwellen senkrecht zur Ebene der Scherung ausbreiten. Die Tiefe, bis zu der diese Scherwellen bis in den Kern der Strömung vordringen, ist gegeben, durch

$$y = c\tau, \qquad [1]$$

worin y Eindringtiefe, c Fortpflanzungsgeschwindigkeit und τ Relaxationsdauer bedeuten. Die Eindringtiefe ist demnach keine scharf begrenzte Strecke, sondern diejenige Entfernung vom Störungsherd gerechnet, bis zu der die Scherwelle vordringt und ihre Intensität auf den e-ten Teil ihres Anfangswertes abklingt. Das bedeutet, daß die Scherung mit wachsender

Entfernung vom Störungsherd gerechnet exponentiell abnimmt, so daß

$$P = \eta \frac{d^2 s}{dy \cdot dt} \qquad [2]$$

oder wegen

$$c = dy/dt$$

wird

$$\frac{c}{c'} = \frac{d^2 s'}{d^2 s} = \eta/\eta' \qquad [3]$$

d. h. die Scherungsänderungen verhalten sich wie umgekehrt die Viskositäten. Betrachtet man zwei Schichten, die um eine Wellenlänge

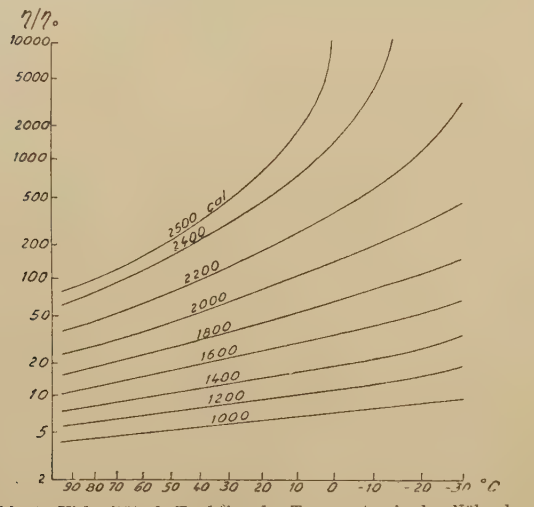


Abb. 1. Viskosität als Funktion der Temperatur in der Nähe des Erstarrungspunktes.

voneinander abstehen, dann sind die Scherungsänderungen proportional den Elongationen der Scherungswelle oder das Verhältnis aus Gleichung [3] gleich dem Dämpfungsverhältnis.

$$\frac{a_t}{a_t + T} = \frac{a_a \sin \omega t \, e^{-\delta t}}{a_0 \sin \omega (t + T) \, e^{-\delta (t+\tau)}} \qquad [4]$$

Oder für starke Dämpfung

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{\sin \omega t \cdot e^{-\delta T}}{\sin \omega \left(t + T \sqrt{1 + \left(\frac{\vartheta}{2\pi} \right)^2} \right)} \qquad [5]$$

Berücksichtigt man ferner, daß das Dämpfungsdekrement nichts anderes ist als der Quotient zweier Energien, und zwar

$$\vartheta = Q/RT \qquad [6]$$

worin Q die potentielle Energie und RT die kinetische Energie der Scherungswelle bedeuten, daraus folgt

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{a_a \sin \omega t \cdot e^{\frac{Q}{RT} \sqrt{1 + \left(\frac{Q}{2\pi RT} \right)^2}}}{a_0 \sin \omega \left(t + T \sqrt{1 + \left(\frac{Q}{2\pi RT} \right)^2} \right)} \qquad [7]$$

Um ein anschauliches Bild über den Verlauf dieser Funktion zu erhalten, setzt man plausible Werte ein und zeichnet den Verlauf in ein Koordinatensystem, in dem $\log \eta/\eta'$ gegen $1/T$ aufgetragen sind. Man erkennt an dem Verlauf dieser Kurven, in denen der Einfachheit halber für $t = 1$ und $\vartheta = 2\pi$ gesetzt wurde, daß für kleine Q-Werte die Kurven fast geradlinig verlaufen. Das heißt, daß Beziehung [7] sich vereinfachen läßt in

$$\ln \eta/\eta' = Q/RT \qquad [8]$$

Das heißt, die Logarithmen der Viskositäten sind eine lineare Funktion der reziproken absoluten Temperatur, somit enthält die Beziehung [7] auch die Andradesche Gleichung als Idealfall. Wird aber die Molarkohäsion Q größer, dann kommen in steigendem Maße konkave Krümmungen in den Verlauf der Viskositäts-Temperatur-Kurven, wie sie alle realen Viskositäts-Temperatur-Kurven aufweisen. Es leuchtet ein, daß für $Q/RT = T/2$ die Phasenverschiebung durch Verlängerung der Schwingungsdauer infolge starker Dämpfung so groß wird, daß $\sin x/\sin (x + T/2) = x$ werden muß. Die Dämpfung ist aperiodisch, die Viskosität wird unendlich, das System erstarrt. Dies wird innerhalb eines um so geringeren Temperaturintervalles eintreten, je kleiner der absolute Wert der Schwingungsdauer T ist. Ein System wird daher innerhalb eines um so engeren Temperaturbereiches erstarren, je höher seine thermische Schwingungsfrequenz ist. Da diese Schwingungsfrequenz dem Molekulargewicht umgekehrt proportional ist, müssen hochmolekulare Substanzen weniger scharf ausgeprägte Schmelzpunkte haben als mikromolekulare Systeme. So erklärt sich der scharf definierte Schmelzpunkt mikromolekularer Systeme und der mehrere Grade umfassende Erweichungspunkt makromolekularer Systeme.

Gleichung [7] läßt erkennen, daß die Viskosität bei sehr langsam schwingenden Systemen auch zeitabhängig sein muß. Je höher die thermische Schwingungsfrequenz des Systems ist, desto schneller muß sich die Viskosität als Funktion der Zeit ändern. Man kann den Quotienten $d\eta/dt$ auch als Maß für die Erstarrungsgeschwindigkeit ansehen. Auch dieses entspricht den Tatsachen. Molekulardisperse Systeme erstarren fast augenblicklich, während kolloiddisperse Systeme langsam erstarren. Bei grobdispersen Systemen von mikroskopisch sichtbarer Teilchengröße kann der Differentialquotient der Viskosität nach der Zeit so klein werden, daß es Minuten bis Stunden dauert, ehe das System erstarrt, obwohl die Wärmetönung so minimal ist, daß ihre Ableitung den Erstarrungsvorgang kaum beeinträchtigen kann. Dieses Phänomen nennt man Thixotropie.

Schreibt man die pericdische Funktion in der Form

$$a_t = a_o \sin 2\pi\,(t/T - x/\lambda) \qquad [9]$$

so erkennt man, daß sie in dieser Form sowohl für den zeitlichen Verlauf eines Schwingungsvorganges als auch für den örtlichen Zustand der Schwingungsphase gültig ist. Mit anderen Worten: setzt man $t = \text{const.}$ und erteilt für x verschiedene Werte, so gibt die Gleichung den augenblicklichen Schwingungszustand einer schwingenden Punktreihe wieder. Setzt man dagegen $x = \text{const.}$ und erteilt t verschiedene Werte, dann gilt die Gleichung für den Schwingungsvorgang eines schwingenden Punktes. Es ist demnach die kinematographische Aufnahme eines schwingenden Punktes identisch mit der Momentaufnahme einer schwingenden Punktreihe von gleicher Amplitude und Frequenz. Die Beziehung drückt demnach aus, daß die Viskosität nicht nur zeitabhängig, sondern auch örtlich bedingt ist. Das heißt, die Viskosität kann nicht an jedem beliebigen Punkte im Raum zu gleicher Zeit unendlich werden, sondern nur an solchen, an denen $x = \lambda/2$ ist. Die Erstarrungsgeschwindigkeit ist demnach örtlich durchaus verschieden, das bedeutet, daß die Flüssigkeit nur nach einem ganz bestimmten, von der Schwingungsform abhängigen Ordnungsprinzip erstarren kann. Es werden nicht alle Flüssigkeiten in so einfacher Weise harmonisch schwingen, dagegen läßt sich jede noch so komplizierte Schwingungsform in eine Serie einfacher harmonischer Oberschwingungen zerlegen. Für jede einzelne dieser Schwingungen gilt dann Gleichung [7]. Daraus geht hervor, daß das Kristallsystem eines jeden festen Körpers schon in seiner flüssigen Phase präformiert ist. Das Symbol für das künftige Kristallsystem ist die Gleichung der schwingenden Flüssigkeit von ganz bestimmter Schwingungsform. Der flüssige Zustand insbesondere mikromolekularer Substanzen ist daher durchaus nicht so ungeordnet, wie dies auf den ersten Blick erscheinen mag. Die flüssige Phase ist eine präkristalline Phase. Ihre Behandlung nach kinetischen Ansätzen auf statistischer Grundlage ist daher nur bei polymolekularen Substanzen, die ein Bandenspektrum aufweisen, einfach und aussichtsreich. Bei diesen Flüssigkeiten, die ein kontinuierliches Spektrum von Frequenzen aufweisen, kann die Viskosität an beliebigen Orten x unendlich werden. Diese Flüssigkeiten erstarren amorph oder glasig ohne besonderes Ordnungsprinzip. Bei allen anderen präkristallinen Flüssigkeiten würden die Abweichungen von einer idealen Gaußschen Verteilung so beträchtlich sein, daß mit einfachen Ansätzen nicht mehr zu rechnen ist. Praktisch liegen die Verhältnisse so, daß es auch ein reines Linienspektrum nicht gibt. Die Breite der Resonanzkurve, die ein Maß für die Schärfe der Schwingungsfrequenzen ist, hängt selbst von der Dämpfung ab. Die sog. Halbwertsbreite der Resonanzkurve, das ist der Frequenzabstand zweier Wellen von halber Amplitude im Verhältnis zur Resonanzamplitude, ist wie folgt vom Dämpfungsdekrement abhängig.

$$\frac{\omega}{\nu} - \frac{\omega'}{\nu} = \frac{2\delta}{\nu}\sqrt{1 + \frac{\delta^2}{\nu^2}} = 2\vartheta\sqrt{1+\vartheta^2} \qquad [10]$$

Die Gleichung sagt aus, daß das Relaxationsspektrum um so breiter ist, je niedriger die Frequenz und je höher die Dämpfungsziffer ist.

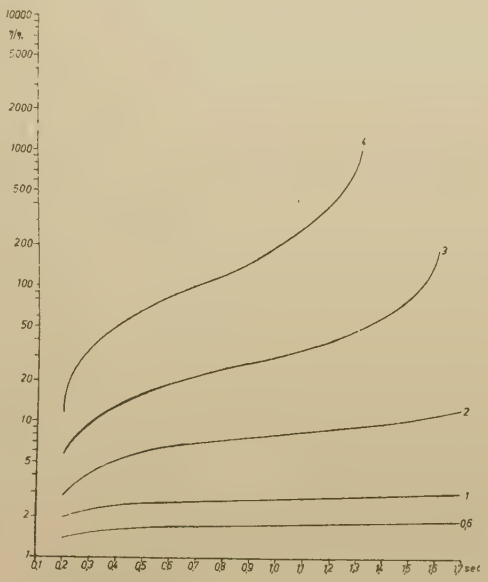


Abb. 2. Viskosität als Funktion der Zeit im Gebiete der Erstarrung.

Mit anderen Worten: Eine Substanz wird umso schlechter kristallisieren, je stärker die Dämpfung der Scherwellen ist. In der Tat ist die Kristallisierbarkeit einer Substanz in hohem Maße von der Viskosität im flüssigen Zustande abhängig. Zähflüssige Öle zeigen nur einen undefinierten Stockpunkt, während Asphalte bereits ein Erweichungsintervall aufweisen, das sich über mehrere Grade erstreckt und daher durch besondere Konventionen festgelegt werden muß.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die innere Reibung der Flüssigkeiten auf einer Dispersion der transversalen Scherwellen beruht, die sich senkrecht zur Gleitebene ausbreiten. Die Viskosität ist daher proportional der Dämpfung dieser Schwingungen. Bei aperiodischer Dämpfung wird die Zähigkeit in bestimmten Phasen der Schwingung unendlich groß, so daß sich an diesen Stellen feste Kristallkeime bilden. Das bedeutet, daß das künftige Kristallsystem schon in der Flüssigkeit präformiert ist. Flüssigkeiten sind daher keine vollkommen ungeordnete, sondern präkristalline Systeme.

Strukturmechanik rheonomer Systeme. XIV

Zur Theorie des Filtereffektes

Von H. Umstätter (Berlin), H. Flaschka (Graz) und H. Völker (Berlin)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Februar 1948.)

Unter Filtereffekt (1) versteht man die vielerorts beobachtete von Simon und Neth (2) eingehend beschriebene Unregelmäßigkeit bei der Filtration reiner Flüssigkeiten, insbesondere an nicht quellbaren Filtern die bis zur völligen Verstopfung führen kann.

Filtriert man reinstes Wasser durch ein Platinfrittenfilter hinreichend feiner Porengröße, so nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit ab, bis der Durchfluß schließlich ganz unterbrochen wird. Vorfiltriertes Wasser zeigt diese Erscheinung weniger oder gar nicht. Läßt man das Wasser längere Zeit stehen (Altern) oder kocht es kurzzeitig auf, so zeigt es nach dem Erkalten wideer den Filtereffekt. Eine kurze Unterbrechung der Filtration kann auch zu einem schnelleren Durchfluß führen.

Eine besondere Eigenart der Feinfilter ist die Abhängigkeit der Durchlässigkeit vom Druckgefälle. Die Durchlässigkeit kann mit dem Druckgefälle sowohl zu- als auch abnehmen. Ebenso kann die Durchlässigkeit mit der Zeit zu- oder abnehmen. Schließlich ist das Druckgefälle am Ausgang geringer als am Eingang der Filterkapillaren.

Angesichts der Wichtigkeit dieser Erscheinungen für die chemische Technologie, hat es nicht an Versuchen gefehlt, diesen Effekt aufzuklären. Die Fülle des zusammengetragenen Tatsachenmaterials läßt jedoch vermuten, daß eine weitere Anhäufung von Experimenten nur in Verbindung mit einer umfassenden Theorie, die das Dominante dieser Phänomene wiederzugeben vermag, einen merklichen Fortschritt verspricht.

Die Mehrzahl der heutigen Theorien auf diesem Gebiet neigt zu der Auffassung, daß man ein Filter als eine große Zahl parallel wirksamer Kapillaren interpretieren kann (5). Die gesamte Menge der Flüssigkeit, die hindurchgeht, ist dann gleich der Summe der Flüssigkeitsanteile, die durch je eine der unzähligen Kapillaren hindurchgeht.

Sie kann nach dem Hagen Poisseuilleschen Gesetz berechnet werden

$$dQ/dt = \frac{N \cdot r^4 \cdot \pi \cdot p}{8 \cdot L \cdot \eta} \qquad [1]$$

worin

dQ/dt die Filtrationsgeschwindigkeit in ccm/sec,
N die Zahl der parallel wirkenden Filterkapillaren,
r den Radius der Filterkapillaren in cm,
p den Transpirationsdruck in Dyn/cm^2,
η die dynamische Viskosität in Poise (g, cm^{-1}, sec^{-1}),
L Länge der Filterkapillaren in cm

bedeuten.

Da die Kapillaren weder Kreisquerschnitt aufweisen noch geradlinig verlaufen, bringt man in der Regel Korrektionsfaktoren an, die der wirklichen Länge bzw einem anisodimensionalen Radius Rechnung tragen, die aber das Wesentliche der Aufgabe kaum berühren. (Es ist zwar auch versucht worden eine Theorie der Filtration auf die Ungleichmäßigkeit der Filterkapillaren zu gründen, diese kann aber nur Unregelmäßigkeiten bei der Filtration von Suspensionen erklären, niemals aber solche bei reinsten Flüssigkeiten, was für das Wesen der Erscheinung von fundamentaler Wichtigkeit ist.)

Da die Zahl der Kapillaren pro Flächeneinheit proportional der Zahl der Kapillaren pro Längeneinheit im Quadrat ist, fallen auf die Längeneinheit um so mehr Kapillaren je feiner sie sind, d. h.

$$N' = a/r^2 . \qquad [2]$$

Die Zahl N ist dem Radius der Kapillaren im Quadrat umgekehrt proportional und a ist die Verteilungsdichte derselben, (das ist ein Maß für den nicht durchlöcherten Raum relativ zum Porenraum).

Man kann dann bei Verwendung nichtquellbaren Filtermaterials alle Konstanten in einer einzigen zusammenfassen und schreiben

$$dV/dt = \frac{a \cdot r^2 \cdot \pi \cdot p}{8 \cdot \eta \cdot L} = K \cdot p/L \qquad [3]$$

worin K die Durchlässigkeit des Filters bedeutet. Man erkennt, daß jetzt die Filtrationsgeschwindigkeit, weil auf die Filterflächeneinheit bezogen, die Dimension cm/sec aufweist und mithin keine Volum-, sondern eine Lineargeschwindigkeit darstellt. Die Konstante K ist hierbei die Durchlässigkeit. Da die Durchlässigkeit außer dem Radius der Filterporen, auch noch die Viskosität des Filtrandums enthält, hat es nur einen Sinn von der Durchlässigkeit eines Filters in bezug auf ein bestimmtes Filtrandum zu sprechen.

Gerade diese Durchlässigkeit ist aber bei Feinfiltern nicht konstant. Da eine Verengung der Kapillaren bei nichtquellbaren Filtern unmöglich ist, kann nur noch die Viskosität des Filtrandums variabel sein.

Diese Interpretation berührt natürlich nicht die Frage inwieweit nun die Viskosität selbst wieder eine Funktion der elektrischen Ladungs- und Polarisationserscheinungen in den Grenzflächen ist. Es steht hier lediglich die Frage nach dem Mechanismus der Strömungswiderstände unabhängig von ihrer Entstehungsursache zur Diskussion.

Die Schwierigkeit der ganzen Problematik besteht hauptsächlich darin, daß man Viskositätsmessungen in so dünnen Schichten, wie es die Grenzphasen sind, nicht genau durchführen kann.

Es wird nämlich schon seit langem vermutet, daß die Viskosität in der Nähe der Grenzflächen (3) von der Viskosität im Innern der Flüssigkeit verschieden ist. Das Verhältnis dieser sog. Grenzphasenreibung zur inneren Reibung wollen wir die relative oder spezifische Grenzphasenreibung nennen.

Es ist jedoch zu bemerken, daß dieser Viskositätsanstieg (denn um einen solchen handelt es sich bei fest-flüssigen Grenzphasen), kein unstetiger ist, sondern der Viskositätsabfall nach dem Inneren der Flüssigkeit asymptotisch verläuft. Wieweit man einen solchen noch nachweisen kann, wird von der Genauigkeit unserer Untersuchungsmethoden abhängen. Setzt man als Nachweisbarkeitsgrenze 1% fest, dann bekommt man einen Bereich, bis auf den sich die Wirkung der Grenzphase erstreckt. Dieser beträgt bei Kristalloiden von 10—100 Molekülddicken. Bei Kolloiden kann er sich aber bis zu Millimetern erstrecken. Berücksichtigt man, daß die Rauhigkeiten unserer feinstbearbeiteten Flächen von der Größenordnung $^1/_{10000}$ mm ist, so leuchtet ein, daß sich bei Kristalloiden die Wirkung einer Grenzphase kaum über die Rauhigkeiten der feinstbearbeiteten Flächen erstreckt und mithin in Kapillarviskosimetern sich kaum bemerkbar machen kann. Wohl aber muß sich dieser Effekt bei Feinfiltern zeigen. Da man in diesem Bereiche aber kaum genaue Porengrößenmessungen vornehmen kann, erscheint es zunächst aussichtslos auf diesem Wege einen entscheidenden Schritt vorwärts zu kommen.

Geht man aber zu Kolloiden über, so kann man diese Anomalien sehr wohl untersuchen. Bei grobdispersen Suspensionen kann man schon Verfestigungserscheinungen bei makroskopisch meßbaren Röhrendurchmessern wahrnehmen. Dies ist die Erscheinung der Thixotropie. Ein thixotropes Gel fließt aus einem Reagenzglas unter dem Einfluß der eigenen Schwere nicht mehr aus, wohl aber aus einem geräumigen Gefäß von den Dimensionen eines Eimers zum Beispiel.

Eine „Flüssigkeit" kann sich also in dünner Schicht wie ein fester Körper, in dicker Schicht wie eine Flüssigkeit verhalten. Es scheint demnach in der Tat so, als ob die Reichweite der Ordnung in Flüssigkeiten von der Teilchengröße abhinge.

Einer von uns hat vor etwa 15 Jahren (4) gezeigt, daß sich diese Viskositätsvergrößerung in der Nähe von Grenzflächen durch folgende Beziehung darstellen läßt.

$$ln\,\eta r/\eta\infty = \frac{2 \cdot \Omega \cdot M}{r \cdot \varrho \cdot RT \cdot \sigma} \qquad [4]$$

worin ηr Grenzphasenreibung in Poise
$\eta\infty$ innere Reibung in Poise
Ω Grenzphasenspannung in Dyn/cm
r Krümmungsradius oder Wirkungsbereich in cm
M Molekulargewicht
R Gaskonstante
T Temperatur in °K
σ Schlüpfrigkeit oder Lubrizität (dimensionslos)

bedeuten. Die Größe σ wurde seinerzeit als gleich 1, nicht in Betracht gezogen, was bei Newtonschen Flüssigkeiten stets zutrifft und auch hier fürs erste der Einfachheit halber beibehalten werden soll.

Man erkennt leicht, daß der Quotient $\eta r/\eta\infty$, das ist die relative Grenzphasenreibung, um so größer ist, je kleiner r wird. Das bedeutet, daß bei Annäherung an die Wand die Zähigkeit zunimmt. Die Wirkung dieser Zunahme hängt ab von der Grenzphasenspannung. Besonders stark ist aber der Einfluß der Molekül- oder Teilchengröße. Schon eine Überschlagsrechnung ergibt, daß bei Kolloiden Bereiche von Zentimetern, bei Kristalloiden aber Bereiche von Mikron erreicht werden, bis zu denen die Grenzphasenreibung bis auf 1% genau mit der inneren Reibung übereinstimmt.

Daraus folgt auch rechnerisch, daß sich die bei Kolloiden gefundenen und allgemein bekannten Anomalien, bei Kristalloiden erst im Bereiche der Filterkapillaren bemerkbar machen können.

Es soll hier eingeschaltet werden, daß es sich hierbei nicht nur um die Wirkung der Wand an sich handelt, sondern im wesentlichen um den Zustand, in den die Grenzphase durch die Wand versetzt wird. Deshalb können Fließanomalien auch bei rheonomen Systemen auftreten, bei denen die Wirkung einer Grenzphasenspannung belanglos wird. Es ist ohne weiteres denkbar, daß bei sehr großen Teilchen von der Größenordnung der Textur fester Körper, die bereits mikroskopisch sichtbar ist, sich die Wirkung solcher Anomalien über Hunderte von Metern erstreckt.

Ob zwei Strömungen sich hinsichtlich der Anomalien ähnlich verhalten, hängt offenbar

von dem Verhältnis der Teilchengröße zur Schichtdicke ab. Abstrakter ausgedrückt, von dem Verhältnis der das rheonome (fließgesetzliche) System aufbauenden skleronomen (starrgesetzlichen) Systeme. Hierbei ist angenommen, daß die kinetischen Einheiten (Moleküle, Mizelle, Gefügebestandteile usw.) sich als starre kinetische Einheiten verhalten, relativ zur Gesamtmasse der als fließend betrachteten Substanz. Das ist natürlich nur dann möglich,

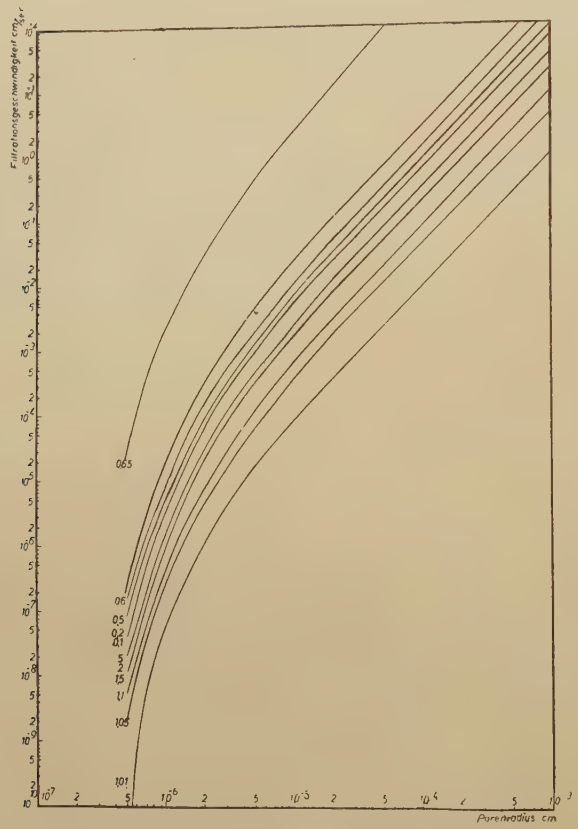


Abb. 1. Beziehung zwischen Filtrationsgeschwindigkeit und Porenradius der Filterkapillaren. Nur bis 0,1 Mikron besteht das H.P.-Gesetz bei dünneren Kapillaren treten starke Abweichung auf.

wenn die skleronomen (Teilchen) Systeme klein gegen das rheonome (Continuum) System angesehen werden können. Immer aber wird im Auge zu behalten sein, daß diese nicht beliebig, sondern nur bedingt klein sein können.

Die Viskosität in der Grenzphase kann also größer sein, als die im Kern der Strömung.

Allenfalls ist die Viskosität, die wir bei Feinfiltern in das Hagen Poiseuillesche Gesetz einzusetzen haben, verschieden von der, welche wir in den Kapillarviskosimetern messen. Sie kann nach der Gleichung 4 berechnet werden. Somit wird

$$dV/dt = \frac{a \cdot r^2 \cdot \pi \cdot p}{8 \cdot L \cdot \eta \cdot e^2 \cdot \Omega \cdot M/r \cdot \varrho \cdot \sigma \cdot RT} \qquad [5]$$

worin alle Größen dieselbe Bedeutung wie in den vorangegangenen Gleichungen haben.

Diese etwas unübersichtliche Gleichung gewinnt sofort an Anschaulichkeit, wenn man einige plausible Werte einsetzt und diese graphisch darstellt.

Setzt man für

$a = 1$
$r =$ Werte von 10^{-7} bis 10^{-3} cm
$p = 10^6$ Dyn/cm² (etwa gleich einer at.)
$L = 1$ cm
$\eta = 0{,}01$ Poise
$\Omega = 432$ Dyn/cm (Wasser gegen Filter)
$M = 6 \cdot 18 = 108$ (Mizellargewicht von Wasser)
$\varrho = 1$ g/cm³
$R = 8{,}315 \cdot 10^7$ Erg/Grad. Mol
$T = 300°$ K
$\sigma = 1$

so erhält man das in Abb. 1 u. 2 dargestellte Kurvenblatt. Um alle Zehnerpotenzen auftragen zu können, wurde der logarithmische Maßstab gewählt. Daraus geht hervor, daß die Kurven nur bis zu Radien von ca. 1 Mikron geradlinig verlaufen. Von einem Porenradius unter einem Mikron nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit allmählich bis auf zwei Zehnerpotenzen unter den erwarteten Wert ab, um bei weiterer Verengung der Poren so gering zu werden, daß man praktisch von einer Verstopfung bei endlicher Porenweite sprechen kann. Es ist bemerkenswert, daß diese „Verstopfung" sich auch noch für Porenweiten ergibt, die noch ein Vielfaches der Molekülgrößen betragen, so daß die Filtration nicht auf einer reinen „Siebwirkung" beruht. Damit werden aber auch alle Porengrößen-Bestimmungen auf dieser Grundlage illusorisch. Zu diesen Rechnungen ist noch zu sagen, daß mit einem $6 \cdot 18 = 108$ Mizellargewicht gerechnet wurde, da man bei Wasser eine starke Assoziation annehmen muß. Im übrigen ist diese Rechnung nur ein Exempel, nachdem man auch für verschiedene andere Fälle leicht verfahren kann.

Was die Kurven aber weiter zeigen, ist, daß auch schon Spuren kapillaraktiver Substanzen die Filtrationsgeschwindigkeit erheblich beeinflussen können. Darauf beruht die Wirkung der Filtrations-Dopes. Das sind Substanzen, die man dem Filtrandum zusetzt, um die Filtrationsgeschwindigkeit bis auf das 10fache und mehr zu erhöhen. So kann man z. B. durch Zusatz von 0,2% Aluminium-Stearat zu einem Paraffingatsch die Filtrationsgeschwindigkeit an einem Glasfrittenfilter leicht auf das 7—10fache erhöhen.

Man versteht auch warum elektrische Potentialdifferenzen, die die Grenzflächenspannung ebenfalls beeinflussen (Elektrokapillarkurve), auch auf die Filtrationsgeschwindigkeit von Einfluß sind.

Daß die Temperatur bei zähen Flüssigkeiten, die stärker temperaturabhängige Viskosität aufweisen, von größerem Einfluß ist, als bei fluiden, bei denen die Viskositätstemperaturkurve flacher verläuft, leuchtet ebenfalls ein und tritt bei der Ölfiltration deutlich in Erscheinung.

Am auffälligsten ist jedoch die Wirkung der Teilchengröße M, weil diese in sehr großen Bereichen schwanken kann. Um dies zu zeigen wurde das Diagramm (Abb. 3) entworfen, aus dem man ersieht, wie sehr sich die Wirkung solcher Fließanomalien bemerkbar macht, wenn man von Kristalloiden über die Makromoleküle, bis zu den sichtbaren Texturen übergeht.

Bei allen diesen rheonomen Systemen muß man zwischen der sehr hohen Viskosität der Ruhe und der oft sehr geringen Viskosität der Bewegung unterscheiden.

Auch hier ist stets zu beachten, daß eine Flüssigkeit grundsätzlich auf zweierlei Art und Weise viskos sein kann. Einmal, daß sie eine hohe Scherelastizität hat und einmal, daß sie eine hohe Relaxationspauer aufweist. Das drückt sich in der Maxwellschen Definition der Viskosität aus, wonach

$$\eta = E \cdot \tau \qquad [6]$$

worin

η Viskosität in Poise
τ Relaxationsdauer in sec
E Scherelastizität in Dyn/cm²

bedeuten.

In Grenzphasen ist daher die Relaxationsdauer länger als im Innern der Flüssigkeit. Eine starke Viskositätszunahme ist nur denkbar durch eine Zunahme der Relaxationsdauer, weil nur diese sich innerhalb vieler Zehnerpotenzen (von 10^{-10} bis 10^{+6} und mehr) verändern kann, während die Scherelastizität nur geringeren Schwankungen unterworfen sein kann.

Diese erhöhte Relaxationsdauer bedingt es, daß die Flüssigkeiten sich auch erst nach merklicher Zeit völlig entspannen und darum eine scheinbar zeitabhängige Viskosität aufweisen. Auch sind sie strukturviskos, d. h. sie ändern ihre Viskcsität auch mit der Geschwindigkeit, weil es ja nicht möglich ist, in einem System eine Geschwindigkeitsänderung vorzunehmen, ohne daß mittlerweile auch Zeit vergeht. Es kann sowohl eine Versteifung des Strömungswiderstandes also eine Fließverfestigung, als auch eine Verringerung des Strömungswiderstandes also eine Fließverflüssigung eintreten. Erstere nennt man Rheopexie, letztere Thixotropie. Rheopexie oder Fließverfestigung zeigen Systeme, bei denen die Relaxationsdauer groß gegenüber der Scherdauer ist, Thixotropie oder Fließverflüssigung zeigen Systeme, bei denen die Relaxationsdauer klein ist im Verhältnis zur Scherdauer. Die gleiche Substanz kann daher sowohl Rheopexie als auch Thixotropie zeigen, je nachdem, ob die Scherdauer kurz oder lang

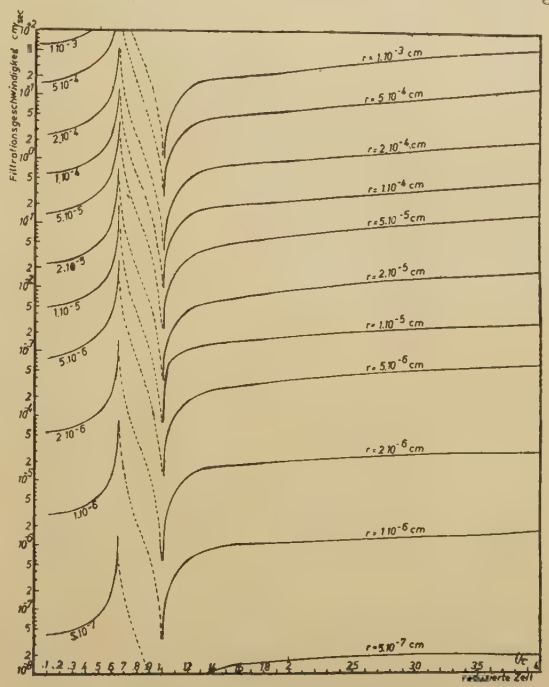


Abb. 2. Die Filtrationsgeschwindigkeit in dünnen Kapillaren ist zeitabhängig, je öfter man filtriert, desto länger die Verweilzeit in der Reibungszone und desto größer die Filtrationsgeschwindigkeit. Wirkung der Vorfiltration (Filtereffekt). (Die gestrichelten Kurven deuten negative Werte, d. h. elastisch reversibles Fließen an, nach diesen kann die Filtrationsgeschwindigkeit auch abnehmen, das Filter verstopfen!)

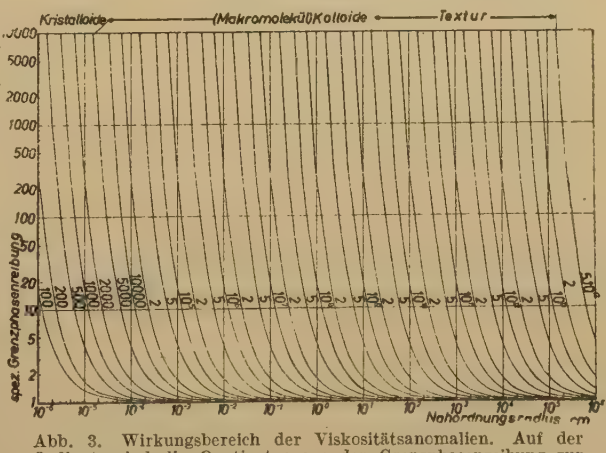


Abb. 3. Wirkungsbereich der Viskositätsanomalien. Auf der Ordinate sind die Quotienten aus der Grenzphasenreibung zur inneren Reibung, auf der Abszisse die Entfernungen von den als starr betrachteten kinetischen Einheiten aufgetragen. Man kann annehmen, daß für $\eta\tau/\eta\infty = 1{,}01$ d. h. bei Übereinstimmung der Grenzphasenreibung mit der inneren Reibung bis auf 1% man keine Anomalien mehr bemerkt (theoretisch ist der Aktionsradius unendlich).

ist im Verhältnis zur Relaxationsdauer. Es kommt jedoch auch auf die Größe der Schubspannung, die auf das System einwirkt, an. Bei hohen Scherkräften nimmt der Widerstand ab, bei geringen nimmt er mit der Scherdauer zu.

Es kommt also nicht auf die Scherdauer gemessen in Sekunden Uhrzeit an, sondern gemessen in Bruchteilen der Relaxationsdauer des Systems. Somit hat jedes System gewissermaßen seine eigene Zeitrechnung, nach der sich ihr Verhalten richtet. Deshalb sind auch auf der Abszisse nicht Sekunden Uhrzeit, sondern Bruchteile der Relaxationsdauer aufgetragen.

Die Gleichung, die diese Verhältnisse wiedergibt, ist die allgemeine Gleichung der Strukturmechanik

$$F_t = F_\infty[\tau/t + 1 + (1/ln\, t/\tau - \tau/t - 1)\, e^{-t/\tau}] \quad [7]$$

worin außer bekannten Größen F_t die Scherspannung nach der Zeit t und F_∞ die Scherspannung nach der Zeit ∞, also die reine Zähigkeitsspannung bedeuten.

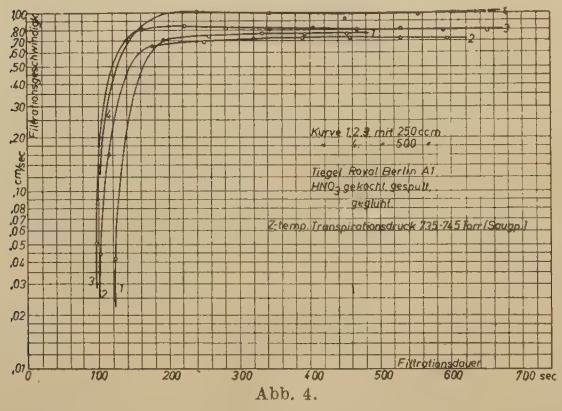


Abb. 4.

Man sieht, daß die Viskosität einer Grenzphase eine komplizierte Funktion der Zeit ist. Die Scherspannungen können zu- und abnehmen, ja sogar negative Werte annehmen. Letzteres ist dann der Fall, wenn die Verformungen „elastisch" sind, d. h. die Spannung die Verformung rückgängig zu machen sucht. Die Formel, die sich hierbei zur Berechnung des Strömungswiderstandes ergibt, ist dann folgende

$$dV/dt = \frac{a \cdot r^2 \cdot \pi \cdot p}{8 \cdot L \cdot \eta \cdot e^2 \cdot \Omega \cdot M/r \cdot \varrho \cdot \sigma \cdot RT[\tau/t + 1 + (1/ln\, t/\tau - \tau/t - 1)\, e^{-t/\tau}]} \quad [8]$$

Man ersieht (Abb. 2), daß die Filtrationsgeschwindigkeit keineswegs zeitunabhängig ist, wie dies nach dem H.P.-Gesetze zu erwarten wäre. Dies kann vielmehr erst nach, im Verhältnis der Relaxationsdauer, sehr langer Zeit eintreten. Es leuchtet ein, daß bei Filtern mit kurzer Filterkapillare ein solcher Zustand erst nach mehrmaliger Filtration erreicht wird. Dies wegen der kurzen Verweilzeit der Flüssigkeit in der Scherzone. Diese Zeit reicht nicht bis zum stationären Zustand, deshalb muß sie durch wiederholte Filtration summiert werden. Bei sehr kurzer Verweilzeit (kurzer Kapillare = dünnen Filtern) kann die Strömungswiderstand-Zeit-Kurve so steil verlaufen, daß man praktisch keine reproduzierbaren Werte erhält. Was aber überrascht, daß für $t = \tau$ die Theorie sogar völlige Verstopfung vorsieht, d. h. die Filtrationsgeschwindigkeit null wird. Es kann also bei genügend feinporigen Filtern die Relaxationsdauer so lang werden, daß die Filtration vollkommen ins Stocken gerät.

Der Sinn der negativen Filtrationsgeschwindigkeiten ist der, daß die Strömung elastisch, „schleimig" wird und erst nach Überwindung eines bestimmten Filtrationsdruckes in Gang kommt. Dieser Effekt ist unseres Wissens noch nicht genau untersucht, daß er besteht, darüber bestehen kaum Zweifel. Man kann sich davon leicht überzeugen, indem man bei Feinfiltern, die nur unter dem eigenen hydrostatischen Druck stehen, kleine Flüssigkeitsreste zurückbehält, die nicht restlos ausfließen. Erst wenn man saugt, kommt die Filtration in Gang.

Mit Sicherheit ist jedoch feststellbar, daß bei zeitlich aufeinanderfolgenden Filtrationen mit hinreichendem Transpirationsdruck die Filtration immer schneller und schneller verläuft und sich allmählich erst einem stationären Endwert nähert. Dieses Konstantwerden tritt, wie die Kurven erkennen lassen, sehr bald ein, so daß man schon bei einer einfachen Vorfiltration viel gewinnt.

Wie experimentelle Kurven des einen von uns (Fl.) zeigen (Abb. 4), werden die Erwartungen der Theorie bestätigt. Sie zeigen deutlich den steilen Anstieg und das allmähliche Konstantwerden der Filtrationsgeschwindigkeit.

Den gleichen Effekt müßte man erreichen, wenn man einfach mehrere gleichartige Filter hintereinanderschaltet, oder was das gleiche ist, die Dicke der Filterschicht vergrößert und damit die Verweilzeit in der Reibungszone verlängert. In dem angehängten Stück fließt dann die Flüssigkeit mit geringerem Widerstand durch, als in dem vorangegangenen Stück. Daraus ergibt sich, daß auch keine Proportionalität zwischen dem Druckgefälle und der Kapillarenlänge bestehen kann. Das Druckgefälle ist am Eingang größer als am Ausgang. Aus dem gleichen Grunde kann auch die Filtrationsgeschwindigkeit bei dem gleichen Filter nicht dem Druckgefälle linear proportional sein. Da bei höherem Druck die Verweilzeit in der Kapillare verkürzt wird und somit der Strömungswiderstand ansteigt, muß mit fallendem Transpirationsdruck der Strömungswiderstand stärker ansteigen als linear. Man erreicht also in solchen Fällen durch Erhöhung des Transpirationsdruckes nicht im

gleichen Maße auch eine Vergrößerung der Filtrationsgeschwindigkeit.

Aber auch das umgekehrte kann eintreten, wenn die Flüssigkeit Rheopexie zeigt, d. h. die Filtrationsgeschwindigkeit mit der Zeit abfällt. Die „Durchlässigkeit" eines Filters kann also mit dem Filtrationsdruck sowohl zu- als auch abnehmen.

Diese Erkenntnis ist insofern von Bedeutung, als man durch Verwendung gröberer Filterporen (dickerer Filterkapillaren) und dickerer Filterschichten (längerer Kapillaren) konstanteren Durchfluß erhält als bei engeren Poren.

Man braucht nicht zu befürchten, daß hierdurch nun auch eine schlechtere Trennung erzielt wird. Die Filtration ist keine reine Siebwirkung. Auch in einer weiten Kapillare gibt es noch eine zähe Grenzphase; sie füllt nur nicht den ganzen Querschnitt aus. Alle Teilchen, die auf ihrem langen Wege durch Diffusion in diese zähe Grenzphase gelangen, werden dadurch in ihrer Beweglichkeit so stark behindert, daß sie darin hängen bleiben. Man braucht also dem Filtrandum nur hinreichend lange Zeit zu gewähren, damit die abzutrennenden Teilchen in diese Grenzphase diffundieren können.

Auf diese Weise verarmt dann die Flüssigkeit allmählich an Schwebeteilchen, bis ihr Gehalt so gering ist, daß man das Filtrat als klar ansprechen darf.

Der Filtrationsvorgang hat daher große Ähnlichkeit mit dem Schlämmen oder Windsichten, wo auch Schwebeteilchen auf einem mehr oder minder langen Fließ- oder Flugwege je nach ihrer Fälligkeit klassiert werden. Bei der Filtration werden die schwerer diffusiblen zurückbehalten.

Man kann sich hiervon eine anschauliche Vorstellung machen, in dem man einen Tropfen verrußten Altöles auf ein Filterpapier bringt und schwach anwärmt. Nach einiger Zeit breitet sich der Tropfen über das ganze Blatt Filterpapier aus, wobei aber allein das Öl bis an den Rand vordringt, während der Ruß nur bis zu einer meist scharf begrenzten Zone vordringt.

Man hat von dieser Erscheinung praktischen Gebrauch gemacht bei der der sog. Stream-Line-Filtern „Stromlinienfiltern", bei welchen man nicht durch das Papier hindurchfiltriert, sondern an der Papieroberfläche vorbeifiltriert. Die Anordnung ist hierbei meist so, daß man ein ganzes Paket Filterpapier in der Mitte durchbohrt über einen Vierkant zieht und nun das Altöl von außen nach innen durch die Blattzwischenräume radial hindurchpreßt (Abb. 5). Man erhält auf diese Weise viel dickere Poren (= Blattzwischenräume) und viel längere Kapillaren (= Radius der Kreisflächen der Filter). Das Verblüffende an dieser Art des Filtrierens ist die Sauberkeit der erhaltenen Filtrate bei erstaunlich geringem Filterwiderstand.

Während man bei der normalen Filtration senkrecht „durch" die Filterfläche trübes Filtrat bei hohem Transpirationsdruck erhält, gelingt es nach diesem „Stromlinienverfahren" bei geringem Filtrationsdruck klares Öl bei guter Filtrationsgeschwindigkeit zu erhalten.

Dieses in der Ölpraxis verbreitete und vielfach bewährte Verfahren verdient auch für andere Verwendungszwecke Beachtung. Nach obigen Ausführungen ist es wohl auch nicht

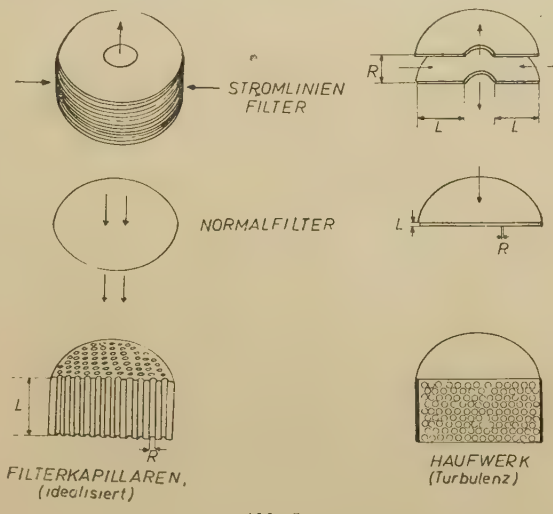


Abb. 5.

erstaunlich, wenn man durch meterhohe grobe Kiesfilter, reineres Wasser erhält, als durch dünne Barytfilter. Bei der Paraffinfiltration erscheint es auch oft zweckmäßiger statt der Papierfilter grobe Tücher zu verwenden und den trüben Vorlauf zurückzupumpen, nachdem sich ein Filterkuchen angesammelt hat.

Um sich dieses, jedem Gefühl zunächst widersprechende Ergebnis der Theorie und des Experimentes zu veranschaulichen, betrachte man sich die von Höpler (5) veröffentlichte Gletscheraufnahme des Schweizer Fliegers Mittelholzer vom Glacier du Géant auf der Nordseite des Montblanc-Massivs (Abb. 6).

Man erkennt daran deutlich alle drei Fließformen, die sich über die ganze Breite des vielleicht hundert oder mehr Meter betragenden Flußbettes erstrecken. Im Unterlauf an der engsten Stelle das laminare Parabelprofil, im Oberlauf an der weitesten Stelle das abgeplattete Strukturprofil (Kettenlinie) und am Gletschertor an der steilsten Stelle sogar die turbulente Strömung. Es ist eine vom rheologischen Standpunkte einzigartige Aufnahme.

Dieses System aus mikroskopisch kleinen Eiskriställchen bestehend, zeigt also über Entfernungen von Hunderten von Metern das gleiche Verhalten wie die kolloiden Lösungen über Schichtdicken von Millimetern, Zentimetern oder Dezimetern hinweg, während bei den molekulardispersen Kristalloiden sich dieses Verhalten erst bei den Dimensionen der feinsten Filterkapillaren einstellt.

Aus dem bereits erwähnten Diagramm (Abb. 3) kann man dieses Verhalten der Kristalloide,

Abb. 6.

Kolloide und der Texturen leicht quantitativ ablesen. Bei Kristalloiden mit einem Durchmesser bis 10 Å entsprechend einem Molekulargewicht von 1und 5000 lassen sich merkliche Unterschiede zwischen innerer Reibung und Grenzphasenreibung noch bis zu Schichtdicken von einigen Mikron erkennen, bei Kolloiden mit einem Durchmesser bis 1000 Å entsprechend einem Teilchengewicht von 5.10^9fachen des Wasserstoffatoms, dagegen können sich Anomalien schon bis zu Schichtdicken von einigen Dezimetern zeigen, schließlich können bei den mikroskopisch bereits sichtbaren Texturen der festen Körper (entsprechend einer Gefügemasse von 5.10^{13}fachen des Wasserstoffatoms) diese Anomalien bis zu Kilometerentfernungen reichen.

Es ist also in erster Linie eine Frage der Größe der starren kinetischen Einheit und der Kräfte, die dieses System zusammenhalten, wie weit sich die Wirkung einer Nahordnung erstreckt.

Wesentlich bei dieser Auffassung ist, daß man die kinetischen Einheiten als skleronomes (starrgesetzliches) System auffassen darf. Das wird bei Kristallodien sicherlich mit sehr großer Näherung zutreffen, weil die chemischen Bindungen gegenüber den Kohäsionskräften derart überwiegen, daß es völlig undenkbar ist, innerhalb eines Moleküls noch ein Geschwindigkeitsgefälle aufrecht erhalten zu können. Weniger sicher ist dies bei den solvatisierten lyophilen Kolloiden, die mit ihren Solvathüllen sehr leicht deformierbare Gebilde darstellen, die durch starke Scherkräfte wohl strukturelle Veränderungen erfahren können.

Diese Vorstellung ist wohl einer der Hauptgründe, weshalb man die bekannten Viskositätsanomalien bisher stets als ein spezielles Attribut dieses Zustandes betrachtete. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Vorstellung starrer Gebilde bei den kohärenten Texturen der festen Körper. Hier sind die Gefügebestandteile bereits so groß, daß man sie kaum noch als vollkommen starr betrachten kann, umsomehr als diese namentlich bei Valenzgittern durch die gleichen Valenzkräfte zusammengehalten werden, wie die Bestandteile des Elementarkörpers selbst. Insbesondere ist es aber die Vorstellung, daß bei einer Verformung auf der Zerreißmaschine sich diese meist völlig abtrennen.

Dies liegt aber nur daran, daß man sich nicht genügend mit der Vorstellung vertraut macht, daß diese Systeme sich erst als rheonome Systeme verhalten, wenn man zu Verformungszeiten im geologischen Zeitmaßstab übergeht. Das Beispiel an dem Gletscher bei dem solche Erscheinungen schon nach Monaten und Jahren zu beobachten sind, zeigt aber sehr anschaulich, daß sich doch auch hier die Unterscheidung des rheonomen Systems als Ganzes von den skleronomen Systemen der Gefügebestandteile noch als fruchtbar erweist. Man muß berücksichtigen, daß die Texturen durch die Lockerstellen im Kristall hervorgerufen werden und dadurch doch lockerer gebunden sind, als die Bestandteile im Kristallit selbst. Darum bleibt ja auch die reale Festigkeit aller Festkörper weit hinter der theoretischen Kohäsion, die sich aus den Valenzen berechnen läßt, zurück. Wenn also auch hier der Unterschied nicht so auffällig ist, wie bei den Flüssigkeiten, so bietet ein Formalismus der alle diese Systeme einheitlich unter einem Gesichtswinkel mathematisch zu behandeln gestattet, so viele Vorteile, daß er gerechtfertigt erscheint. Die Abstraktion alle rheonomen (fließgesetzlichen) Systeme, als aus skleronomen (starrgesetzlichen) Einheiten aufzubauen, die sich kinetisch wie ein einheitliches Ganzes verhalten, (unabhängig von ihrer Entstehungs-

ursache) mag wohl einen Verzicht auf spezielle Modellvorstellungen enthalten, bietet aber unbedingt den Gewinn, die Vorgänge rechnerisch zu beherrschen.

Somit stellt sich auch der Filtereffekt dar, als eine besondere Form der bei Kolloiden längst bekannten und eingehend untersuchten Erscheinungen der Rheopexie (Fließverfestigung) und Thixotropie (Fließverflüssigung).

Nur die geometrischen Abmessungen sind verschieden, auch kann man zur „Erklärung" dieser Phänomene verschiedene Hypothesen heranziehen, die formalen Gesetze die dieser Erscheinung zu Grunde liegen, sind jedoch die gleichen, sowohl bei Kristalloiden, als auch bei Kolloiden, ja sogar bei den kohärenten Texturen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die Unregelmäßigkeiten bei der Filtration von der gleichen Art sind wie die Anomalien beim Fließen der kolloiden Lösungen.

2. Die Erscheinung des Filtereffektes ist daher wesensverwandt mit den bekannten Erscheinungen der Rheopexie (Fließverfestigung) und Thixotropie (Fließverflüssigung).

3. Der Unterschied ist nur ein gradueller, indem sich diese Anomalien, entsprechend der geringen Dimension molekulardisperser kinetischer Einheiten, erst bei viel dünneren Schichten bemerkbar machen.

4. Auf Grund der Vorstellung, daß jedes rheonome (fließgesetzliche) System aus kleinen skleronomen (starrgesetzlichen) Systemen (Molekülen, Mizellen usw.) aufgebaut ist, werden die Rechengrundlagen diskutiert und einige Diagramme als Ausführungsbeispiele diskutiert.

5. Es werden einige experimentelle Ergebnisse zum Filtereffekt mitgeteilt und einige praktisch wichtige Konsequenzen für die Filtration gegeben, die sich in manchen Industrien vielfach bewährten und daher Beachtung auch für andersartige Verwendungszwecke verdienen.

Schrifttum.

1. Siegel, Filtration in Eucken J., Der Chemie-Ingenieur, Kap. XI, Bd. 1/2, S. 192 (Leipzig).
2. A. Simon und W. Neth, Z. anorg. Chem. **168**, 221 (1927).
3. F. Höppler, Kolloid-Z. **97**, H. 2., 154 (1941).
4. H. Umstätter, Kolloid-Beih. **34**, 1—4, 69 (1931).
5. H. Witzmann, Kolloid-Z. **95**, H. 1., 102 (1941).

Über die Beeinflussung der Stabilität von Aerosolen [1]

Von Hellmut Reuther (Dresden)

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 30. März 1948.)

A. Über die Prüfung von Aerosolen (Meßmethodik, Meßtechnik).

Wenn man sich die Aufgabe stellt, ein Aerosol zu charakterisieren, so kann man von zwei ganz verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen. Einmal ist es möglich, die einzelnen Teilchen als Individuen aufzufassen (mikroskopische, ultramikroskopische und übermikroskopische Methode) und durch Integration auf Eigenschaften des Gesamtsystems zu schließen und zweitens kann man dieses System in seiner Gesamtheit untersuchen. Dieser Weg soll im folgenden eingeschlagen werden und dürfte überall dort am Platze sein, wo auf optische Eigenschaften des Aerosols besonderer Wert gelegt wird, wie das z. B. in der Meteorologie, der Schiff- und Luftfahrt, sowie bei der Schädlingsbekämpfung von besonderer Bedeutung sein kann. Zur Charakterisierung wählt man dann die sog. Sichtverschleierung des Nebels.

Wird ein Lichtstrahl durch ein Aerosol geschickt, so kann man die dabei erzielte Schwächung sich zusammengesetzt denken aus (1—9):

a) der eigentlichen Absorption (Extinktion) und b) der Trübung (oder Streuung).

Die Trübung schließt Brechung, Spiegelung und Beugung in sich ein, drei Faktoren, die von der Teilchengröße maßgebend abhängig sind. Will man zu quantitativen Beziehungen gelangen, so stößt man auf außerordentliche Schwierigkeiten, weil die Teilchengrößen gerade in das Gebiet der Lichtwellenlängen fallen.

Bei einem weißen oder farblosen Aerosol kann nun stets die Absorption gegenüber der Streuung vernachlässigt werden. Ist der Teilchendurchmesser kleiner als die Lichtwellenlänge, so wird hierfür in erster Linie die Beugung in Frage kommen, hingegen spielt bei größeren Teilchen, wie sie schließlich stets bei der Aggregation zustande kommen, wenn die Lichtwellenlänge überschritten wird, die Reflexion die größere Rolle.

Für die Abhängigkeit der Streulichtintensität von der Teilchengröße hat Rayleigh (10) eine Beziehung angegeben:

$$I = \text{const} \cdot r^p,$$

wobei unter r der Teilchendurchmesser verstanden wird und p eine von der Lichtwellenlänge abhängige Größe ist. Für Teilchengrößen unterhalb der Lichtwellenlänge wird $p = 6$, für größere 2—4. Die durch obige Gleichung gegebene Beziehung ist der mathematische Ausdruck für die an sich bekannte Tatsache, daß kurzwellige Strahlung mehr gebeugt wird als langwellige, wodurch beispielsweise die blaue Himmelsfarbe zustande kommt. Andererseits erscheint die untergehende Sonne rot, weil die vielen in Erdbodennähe vorhandenen Aerosolteilchen die kurzwelligeren, insbesondere blauen und violetten Anteile streuen und die langwelligeren

[1] Auszug aus der Habilitationsschrift mit gleichem Titel (Dresden 1945), ausgeführt im Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden (Leitung Prof. Dr. Friedrich Müller).

roten Strahlen übrig bleiben. Die gleiche Tatsache wird in der Ultrarotphotographie ausgenutzt.

Die Abhängigkeit der Streustrahlung von der Teilchengröße ist auch sonst leicht zu beobachten. Zum Beispiel ist der von einer glimmenden Zigarette aufsteigende Tabakrauch sehr feinteilig und wirkt bläulich, während er nach der Inhalation, wobei die Teilchen durch Wasseraufnahme wachsen, weiß erscheint.

Für einen mittleren Dispersitätsgrad der Aerosole steigt die Trübung mit wachsender Teilchengröße an,

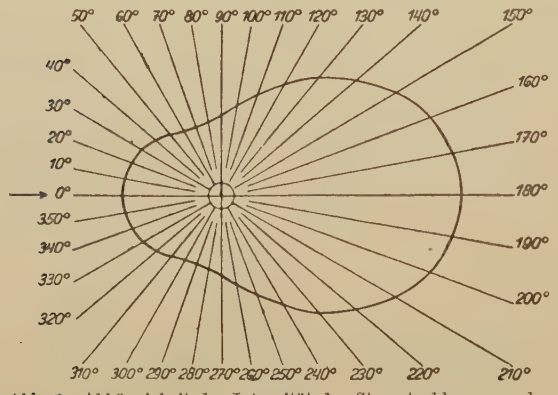


Abb. 1. Abhängigkeit der Intensität der Streustrahlung von der Richtung[1]).

weil sie vornehmlich durch Beugung und Reflexion (Spiegelung) verursacht wird. Wird der Dispersitätsgrad größer (also bei kleineren Teilchen), so tritt die Reflexion zurück und die Beugung wächst. Nach Durchlaufen eines Maximums der Trübungsstärke nimmt diese wieder ab, weil für kleiner werdende Teilchendimensionen die dann vorherrschende Beugungstrübung schließlich wieder geringer wird und beim

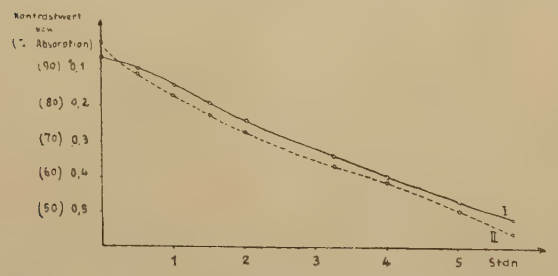


Abb. 2. Analogie zwischen Kontrast- und Absorptions-Kurve eines Aerosols.

molekulardispersen Zustand überhaupt verschwindet (wenn hier einmal von Raman-Effekt u. dgl. abgesehen wird).

Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß Trübungsmessungen nur in ganz bestimmten Fällen, nämlich für einheitliche Teilchengrößen Schlüsse auf die Konzentration von Aerosolen zulassen und daß der bei zwei verschiedenen Versuchen ermittelte Wert der Trübung auf ganz verschiedener Teilchengrößenverteilung beruhen kann.

Für die im folgenden noch zu beschreibende Meßmethode der Sichtverschleierung ist nun noch der sog. Mie-Effekt (11) von gewissem Einfluß, in welchem der Zusammenhang zwischen der räumlichen Verteilung der Streulichtintensität, der Teilchengröße und der Lichtwellenlänge zum Ausdruck kommt. Man hat mittels dieses Effekts versucht, mittlere Teilchengrößen ohne Kenntnis der Dichte der Substanz und ohne Anwendung des Stokesschen Gesetzes zu bestimmen (12). Das Diagramm von Abb. 1 gibt die Richtungsabhängigkeit der Streustrahlungsintensität wieder (12).

Ergänzend soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Teilchengröße auch einen Einfluß auf die Polarisation des Streulichts ausübt und daß hier auch die Teilchengestalt eine gewisse Bedeutung besitzen kann.

Wie einleitend erwähnt wurde, spielt für Meteorologie, Luftfahrt und Schiffahrt die Sichtweite im Nebel eine gewisse Rolle, und es soll nun auf die Möglichkeit der Messung dieser wichtigen Größe eingegangen werden (13—28).

Das Prinzip solcher Messungen ist meist die photometrische Ermittelung der Kontrastverringerung eines Objektes gegenüber seiner Umgebung. Die Sichtweite wird dabei definiert als die Entfernung, bei welcher ein solcher Kontrast die sog. Unterschiedsschwelle des Auges erreicht. Durch die sich stets in der Atmosphäre befindenden Schwebeteilchen, die das Licht streuen (sog. „Luftlicht") wird die Sichtweite kleiner, eine Beobachtung, die man öfters in der Natur bei großen dunklen Flächen machen kann, wie sie z. B. Wälder darstellen. Hier ist die Aufhellung um so stärker bläulich, je weiter entfernt sie sich befinden.

Über die Beziehung zwischen der Sichtverschleierung und den optischen Eigenschaften eines Nebels sind viele Untersuchungen veröffentlicht worden. Hiernach stellten wohl zuerst amerikanische Forscher (29) Versuche an, um künstliche Nebel optisch zu charakterisieren. Das Verfahren beruht darauf, eine Glühlampe genau definierter Wattzahl (u. U. mit Lichtfilter) im Aerosol so lange zu verschieben, bis die Lampe nicht mehr sichtbar ist. Als Einheit wurde die „total obscuring power" (T.O.P.) gewählt, welche dann vorhanden sein sollte, wenn eine 40-Watt-Lampe bei einem Fuß Abstand nicht mehr zu sehen war. Die Ausführung der Messung kann natürlich auch so geschehen, daß die Lichtquelle feststeht und das den Nebel durchdringende Licht photometrisch gemessen wird.

Eine Abwandlung dieser Methode kann dadurch geschaffen werden, daß die durch den Nebel erfolgende Trübung des Lichtstrahles verglichen wird mit einer solchen, die durch einen Graukeil[2]) erzielt wird. Es ergeben sich dann Werte, die für eine bestimmte Graukeildichte charakteristisch sind.

Bei diesen Methoden wird nun allerdings nicht die Sichtverschleierung (Kontrast), sondern die Lichtabsorption gemessen. Gerade die Absorption tritt aber, wie früher mitgeteilt wurde, bei weißen Nebeln stark

[1]) Entnommen aus: Fr. Müller, Kolloid-Z. **90**, 1 (1940).

[2]) Definition des Graukeils nach Pohl (Optik): „Die unbunten Farben lassen sich in eine Reihe, der Grauleiter anordnen. An einem Ende steht Weiß und am anderen Schwarz. Der Übergang führt über die grauen Farben. Er kann stetig erfolgen (Graukeil) oder in mehreren, z. B. zehn kontrastgleichen Stufen."

zurück. Wie weit Absorption und „Schleierwirkung" miteinander verknüpft sind, bzw. wie weit z. B. sich aus lichtelektrisch gemessenen Absorptionswerten Schlüsse auf die von einem Nebel hervorgerufene Schleierwirkung ziehen lassen, ist noch nicht genügend untersucht worden. Wir stellten bei unseren Versuchen bisweilen eine gewisse Parallele fest (s. Abb. 2), ohne sie jedoch hinreichend begründen zu können.

Zur Beurteilung der Sichtverschleierung benutzt man am besten Kontrastmessungen. Man bestimmt dazu den relativen Helligkeitsunterschied zweier Objekte nach:

$$K = \frac{H_1 - H_2}{H_1}.$$

K = Kontrast; H_1 = Helligkeit des Objektes 1;
H_2 = Helligkeit des Objektes 2.

Das menschliche Auge vermag nicht beliebig kleine Kontraste wahrzunehmen, vielmehr gibt es einen Schwellenwert, welcher günstigenfalls 0,01—0,02 beträgt. Einen gewissen Einfluß auf diesen Wert üben Helligkeit, Farbe, Größe und Beleuchtungsstärke des Kontrastes aus.

Die Sichtweite eines Objektes ist nun abhängig von Zahl, Größe und Größenverteilung der zwischen Auge und Objekt vorhandenen streuenden Teilchen. Die Luft enthält in der Regel eine Vielzahl von Schwebeteilchen, welche das sog. Luftlicht (d. h. das an den Teilchen abgebeugte Licht) hervorrufen. Hierdurch weredn dunkle Objekte aufgehellt. Durch eine entsprechend große Anzahl von Teilchen kann die Aufhellung so weit gehen, daß die Kontrastschwelle des Auges unterschritten wird. Wird der Kontrast durch Aerosole soweit verringert, daß das Objekt unsichtbar wird, so spricht man von vollständiger Sichtverschleierung.

Die experimentelle Durchführung der Kontrastmessung war nun die im folgenden beschriebene. Da der Kontrast nicht nur vom Helligkeitsunterschied abhängig ist, sondern auch von der Farbe, dem Sehwinkel u. a., werden als verschieden helle Objekte am besten zwei nebeneinander befindliche Scheiben verwendet, deren eine tief schwarz und andere rein weiß sein muß. Die beiden Flächen bzw. ihre Trennungszone werden mit einem Photometer nach Pulfrich anvisiert. Abb. 3 gibt schematisch den Strahlengang wieder. Die von den Objekten ausgehenden Lichtstrahlenbündel treten durch zwei Meßblenden Bl_1 und Bl_2 ein, die aus je zwei rechtwinklig zueinanderstehenden Spaltbacken bestehen und durch eine Mikrometerschraube aufeinander zu und voneinander weg bewegt werden können. An den Meßtrommeln M_1 und M_2 ist das jeweilige Öffnungsverhältnis ablesbar, es entspricht nach dem Weber-Fechnerschen Gesetz direkt dem Intensitätsverhältnis der beiden Lichtbündel. Die Prismen P_1 und P_2 vereinigen die beiden Strahlengänge auf das Okular O, so daß der Betrachter zwei durch eine scharfe Linie getrennte Gesichtsfeldhälften wahrnimmt, deren Helligkeitsverhältnis nur vom Öffnungsverhältnis der Blenden abhängig ist. Sind nun die anvisierten Flächen verschieden hell, so kann durch Drehen an der Meßtrommel Helligkeitsgleichheit hergestellt werden, wobei in diesem Falle das Öffnungsverhältnis der Blenden (= Verhältnis der Flächeninhalte der beiden Meßblendenöffnungen) gleich dem Verhältnis der Lichtintensitäten der eintretenden Lichtbündel ist.

Für einen aus einer ideal weißen und einer ideal schwarzen Fläche bestehenden Kontrast müßte sich, bei Annahme einer optisch leeren Zwischen-Luft-Schicht ein Wert von 1 ergeben. Man wird sich aber im allgemeinen diesem Idealfall auf höchstens 3—4% (Kontrast 0,97—0,96) nähern können und muß diesen Anfangswert bei allen späteren Messungen in Anrechnung bringen, besonders dann, wenn er von Versuch zu Versuch verschieden ausfällt. Die Abweichung vom Idealwert ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß es

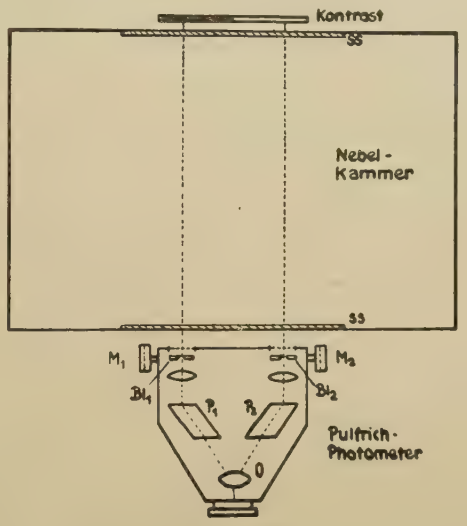


Abb. 3. Kontrastmessung mit dem Pulfrich-Photometer.

nicht gelingt, ideal schwarze und weiße Flächen herzustellen. Bei der in Abb. 3 wiedergegebenen Anordnung tritt an den Spiegelglasscheiben SS der Nebelkammer stets noch Reflexion ein, so daß der Anfangswert in der Größenordnung bis zu 6% in Kauf genommen werden muß. Immerhin bedeutet es praktisch keine Verbesserung, den Kontrast innerhalb der Kammer anzubringen und so eine Glasscheibe zu sparen, weil dann

Abb. 4. Schwarze Kontraststreifen im weißen Feld (nach Ficai).

besonders der schwarze aus Samtpapier bestehende Teil dazu neigt, Aerosolteilchen festzuhalten und dadurch mit der Zeit heller zu erscheinen[1]). Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß eine möglichst diffuse Beleuchtung des Nebelvolumens angestrebt werden muß, damit Reflexionen nach Möglichkeit vermieden werden.

Über eine Abwandlung dieses Verfahrens berichtet Ficai (30), der das Kontrastobjekt nach dem Schema der Abb. 4 verwendet und nun mit und ohne Aerosol

[1]) Hierin liegt auch begründet, warum die Anordnung von Abb. 3 günstiger erscheint als andere in der Literatur beschriebene, die den Kontrast innerhalb der Kammer verschieben.

bei konstanter Beleuchtung photographische Aufnahmen durchführt. Die Negativplatten weisen dann mehr oder weniger scharfe Konturen der schwarzen Balken auf und werden lichtelektrisch photometriert. Die Photometerkurven dienen nunmehr dazu, die trübende Wirkung verschiedener untersuchter Aerosole miteinander zu vergleichen.

Für weiße Aerosole kann praktisch die Extinktion der Streuung gegenüber vernachlässigt werden. Für manche Zwecke, besonders bei Anwendung registrierender Geräte, ist folgende Methode bequem durchzuführen. Mit Hilfe einer durch eine konstante Stromstärke gespeisten Niederspannungslampe erzeugt man ein annähernd paralleles Lichtbündel, läßt es durch den Nebel hindurchtreten und fängt es sodann durch ein Photoelement, dessen EMK mit einem hochohmigen Millivoltmeter gemessen wird, auf. Die Erfahrung lehrt, daß die Lichtschwächung durch die im Nebelvolumen vorhandenen streuenden Teilchen einen gewissen Hinweis auf die trübenden Eigenschaften des Nebels gibt, obwohl es sich um ganz verschiedene optische Gesetzmäßigkeiten handelt (Abb. 2). Es ist auch durchaus anzunehmen, daß je nach der Teilchengrößenverteilung diese Übereinstimmung mehr oder weniger vorhanden ist. Immerhin eignet sich das Verfahren für orientierende Messungen. Es soll jedoch noch auf eine experimentelle Schwierigkeit dieser Methode besonders hingewiesen werden. Die bei dieser Versuchsanordnung verwendeten Photoelemente (Sperrschichtzellen) werden meist sehr intensiv beleuchtet, wodurch es vorkommen kann, daß durch auftretende Ermüdungserscheinungen mit der Zeit nicht mehr die Proportionalität zwischen Lichtintensität und EMK-Wert gewährleistet ist. Außerdem ist es sehr schwierig, den Anfangswert der EMK gelegentlich während des Versuches nachzuprüfen (d. h. ohne Nebel!), da keine Lageänderungen des Photoelementes vorgenommen werden dürfen, damit die Entfernung von der Lichtquelle dadurch nicht verändert wird.

Im allgemeinen wurde bei unseren Untersuchungen zur Beurteilung aerokolloider Systeme in ihrer Gesamtheit die Versuchsanordnung mit dem Pulfrich-Photometer bevorzugt, umso mehr als sie stets reproduzierbare Werte lieferte und den geringsten experimentellen Aufbau beanspruchte.

B. Beeinflussung der Teilchengröße.

Will man die Stabilität eines Aerosols verändern, so muß man sich zunächst die Frage vorlegen, welche Faktoren hierfür maßgebend sind. Damit im Zusammenhang steht die Frage, wieweit es überhaupt möglich ist, ein entstehendes oder schon vorhandenes Aerosol durch irgendwelche Maßnahmen in seinen Eigenschaften zu beeinflussen.

Jedes Aerosol unterliegt sofort nach seiner Herstellung strukturellen Veränderungen, die man unter dem Begriff „Alterung" zusammenfaßt. Die Alterung wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: die Sedimentation und das Teilchenwachstum (Aggregation, isotherme Destillation, Koagulation).

Bevor auf die Beeinflussung von Sedimentation und Teilchenwachstum eingegangen wird, soll zunächst die physikalische Erklärung und mathematische Formulierung dieser beiden Erscheinungen behandelt werden.

Sedimentation.

Bewegt sich eine Kugel mit dem Radius r in einem Medium von der Viskosität η mit einer Geschwindigkeit v, so gilt für den dabei auftretenden Widerstand w das Stokessche Gesetz

$$w = 6\pi\eta r v . \qquad [1]$$

Diese Formel gilt auch für eine fallende Kugel, wobei die Geschwindigkeit immerzu wächst, bis der Widerstand w gerade so groß geworden ist wie die beschleunigende Kraft k. Von diesem Zeitpunkt ab ist die Bewegung gleichförmig, d. h. die Geschwindigkeit konstant. Die beschleunigende Kraft k ist gegeben durch das Produkt aus Masse m und Erdbeschleunigung g. Die Masse ist aber gleich dem Produkt aus Volumen und Dichte bzw. der Differenz der Dichten (wegen des Auftriebs) und man erhält für k:

$$k = \frac{4}{3} r^3 \pi g (d_1 - d_2) \qquad [2]$$

wobei g die Erdbeschleunigung,
d_1 die Dichte des fallenden Körpers,
d_2 die Dichte des umgebenden Mediums bedeuten.

Durch Gleichsetzen von [1] und [2] ergibt sich:

$$\frac{4}{3} r^3 \pi g (d_1 - d_2) = 6\pi\eta r v .$$

Hieraus errechnet sich v zu:

$$v = \frac{2}{9} r^2 g \frac{d_1 - d_2}{\eta} \qquad [3]$$

und r zu:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} v \frac{\eta}{(d_1 - d_2) g}} \qquad [4]$$

Im allgemeinen ist bei Aerosolen $d_1 \gg d_2$, so daß vereinfacht geschrieben werden kann:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} v \frac{\eta}{g \cdot d}} \qquad [5]$$

wobei unter d die Dichte der Teilchen zu verstehen ist.

Es ist also möglich, bei Kenntnis der Fallgeschwindigkeit den Radius der fallenden Teilchen zu ermitteln, vorausgesetzt, daß diese Kugelgestalt besitzen. Durch diese Bedingung wird die Grenze des Verfahrens gekennzeichnet, Teilchengrößen aus Fallzeiten zu ermitteln. In die Formel geht außerdem die Dichte ein, so daß ein einheitliches Aerosol vorausgesetzt werden muß.

Aber selbst für definierte Substanzen gelten die Formeln [3], [4] und [5] nur eingeschränkt, denn im Stokesschen Gesetz bleibt die bei kleinen Teilchendimensionen sich bemerkbar machende Diskontinuität des Mediums unberücksichtigt. Man hat nämlich festgestellt, daß immer dann, wenn die Teilchenabmessungen in die Größenordnung der freien Weglänge der

Moleküle gelangen, ein Korrektionsglied angebracht werden muß. Cunningham (31) wandelte deshalb die Stokessche Formel für die Geschwindigkeit v um, indem er den Faktor $(1 + A \cdot l/r)$ hinzufügte:

$$v = \frac{2}{9} r^2 g \frac{d_1 - d_2}{\eta} \left(1 + A \frac{l}{r}\right). \qquad [6]$$

Hierbei bedeutet l die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle und A eine von der Teilchengröße abhängige Konstante (Zahlenwerte siehe Tabelle I). Für den Radius r ergibt sich als Lösung der quadratischen Gleichung:

$$r = -\frac{A\,l}{2} \pm \sqrt{\frac{A^2 l^2}{4} + \frac{9\,v\,\eta}{2\,g\,d}} \qquad [7]$$

wenn wiederum, wie bei Formel [5] die Dichte des Mediums gegenüber der der Teilchen vernachlässigt wird.

So brauchbar die Stokes-Cunninghamsche Formel für Aerosole, welche aus Tröpfchen bestehen, ist, so eingeschränkt ist ihre allgemeine Anwendbarkeit. Sobald die Teilchen keine regelmäßige Gestalt besitzen, wird nämlich eine mathematische Behandlung unmöglich, und es entfallen alle diejenigen Meßmethoden, zu deren Auswertung die soeben abgeleiteten Formeln benötigt werden.

Tabelle I.

Radius des Teilchens in μ	Cunninghamsches Zusatzglied $(1 + A\,l/r)$	Die Cunninghamsche Korrektur verkleinert die nach Stokes ausgerechnete Teilchengröße um %
0,05	3,934	293
0,1	2,467	147
0,3	1,489	49
0,7	1,210	21
1,0	1,147	15
1,5	1,098	10
2,0	1,073	7
2,5	1,059	6
3,0	1,049	5
4,0	1,037	4
5,0	1,029	3
7,5	1,020	2
10,0	1,015	1,5

[Nach Winkel und Jander (32)].

Teilchenwachstum.

Während die Behandlung der Sedimentation auf der Anwendung elementarer physikalischer Gesetzmäßigkeiten beruht und durch Zuhilfenahme einfacher mathematischer Grundlagen gelingt, trifft dies nicht für das Teilchenwachstum zu, weil die Anzahl der möglichen Einflüsse eine mannigfache ist.

Es ist M. v. Smoluchowskis (33) Verdienst, den Versuch gemacht zu haben, die Koagulation für Hydrosole mit kugelförmigen Teilchen mathematisch zu fassen. — Es würde zu weit führen, die ganze Theorie in ihren Einzelheiten darzustellen, da sie für Aerosole nur in Spezialfällen anzuwenden ist, doch soll sie in großen Zügen beschrieben werden. Man unterscheidet in der Kolloidchemie der Lyosole zwischen rascher und langsamer Koagulation. Der erste Fall liegt dann vor, wenn die kolloiden Teilchen keinerlei elektrische Ladung mehr tragen (also in einem Sol mit erheblichem Elektrolytzusatz) und jeder Zusammenstoß zur Bildung eines neuen Teilchens führt, der zweite, wenn nur ein Teil des Sols entladen worden ist (durch geringen Elektrolytzusatz) und nur ein Bruchteil der Zusammenstöße zur Vereinigung führt. Durch Einführung eines Zusatzgliedes in die Endformel für die rasche Koagulation[1]) gilt diese auch im Falle der Aerosole.

v. Smoluchowski nahm nun an, daß die Koagulation eine Funktion folgender drei Größen sein müßte: der Anzahl der Teilchen im ccm, der Attraktionsradien und des Diffusionskoeffizienten (als mathematischem Ausdruck für die Brownsche Bewegung).

Die Grundgedanken der aufgestellten Theorie faßt v. Smoluchowski (loc. cit.) folgendermaßen zusammen:

„1. Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht aus dem Studium einer einzigen, indirekt durch Koagulation beeinflußten Größe (Zähigkeit u. dgl.) ableiten, da es ein einheitliches Koagulationsmaß nicht gibt. Relativ einfache Gesetze sind nur für die zeitliche Veränderung der Anzahlen der Teilchen (oder Aggregate verschiedener Kategorien) zu erwarten.

2. Als Grundlage einer mathematischen Koagulationstheorie wird angenommen, daß nach Versetzung einer kolloiden Lösung mit einem Elektrolyten gewisse, die Teilchen umgebende Anziehungsbereiche in Wirkung treten, daß aber die Brownsche Bewegung eines jeden Teilchens unverändert vor sich geht, solange dasselbe sich nicht im Anziehungsbereich eines anderen befindet. Die Art und Größe jener Anziehungsbereiche hängt in einer erst näher festzustellenden Weise mit der Elektrolytkonzentration und der dadurch bewirkten Änderung der elektrischen Doppelschicht zusammen.

3. Für den Grenzfall rascher Koagulation, infolge relativ großen Elektrolytzusatzes, kann man annehmen, daß ein jedes Teilchen, sobald sein Mittelpunkt in den Anziehungsbereich eines anderen tritt, für immer mit demselben vereinigt bleibt. Unter Voraussetzung kugelförmiger Anziehungsbereiche und gewisser die

[1]) Für Aerosole mit Flüssigkeitströpfchen kommt die sog. rasche Koagulation in Frage, weil praktisch jeder Zusammenstoß zur Bildung neuer größerer Teilchen führt.

Rechnung vereinfachender Annahmen läßt sich dann für die Anzahl der Teilchenkomplexe bestimmter Art, welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit t gebildet haben, die folgende Formel ableiten, welche das einfachste Schema eines idealen Koagulationsverlaufs darstellt."

$$n_t = n_o \frac{1}{1 + 4\pi D S n_o t} \qquad [8]$$

Hierbei bedeuten:

S = Wirkungsradius (bei gleichartigen Teilchen),
D = Diffusionskoeffizient,
n_o = Anzahl der Teilchen zur Zeit 0,
n_t = Anzahl der Teilchen zur Zeit t,
t = Zeit.

Die Formel [8] läßt sich nun noch in die differentiale Form umwandeln. Zu diesem Zweck wird auf der rechten Seite Zähler und Nenner durch n_o dividiert:

$$n_t = \frac{1}{\frac{1}{n_o} + 4\pi D S t}.$$

Setzen wir statt n_t n, so entsteht daraus die Formel [8a]:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_o} = 4\pi D S t. \qquad [8a]$$

Die letzte Formel wird bisweilen für ein homogenes gleichteiliges Sol vereinfacht geschrieben:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_o} = kt, \qquad [9]$$

wobei unter k die Koagulationskonstante verstanden wird, die vielfach als ein Maß für die Stabilität eines Sols verwendet wird[1]).

Wird nun Formel [8a] nach t differenziert, so ergibt sich der Differentialquotient der Teilchenzahlen nach der Zeit:

$$-\frac{1}{n^2}\frac{dn}{dt} = 4\pi D S$$

und

$$\boxed{-\frac{dn}{dt} = 4\pi D S n^2}. \qquad [10]$$

Diese Formel bzw. Ableitung gilt nur für Teilchen mit gleichem Radius. Berücksichtigt man jedoch, daß mit der Zeit Verschiedenheit der Radien und auch der Diffusionskoeffizienten erfolgt, da ja die Brownsche Bewegung der größer gewordenen Teilchen eine andere ist, so muß für zwei Teilchen i und k für D die Summe $D_i + D_k$ gesetzt werden und für $S = 1/2\,(S_i + S_k)$ analog wie bei der Betrachtung der molekularen Zusammenstöße in der kinetischen Gastheorie. Das Produkt DS in Gleichung [10] muß demnach in

$$D_{ik} + S_{ik} = 1/2\,(D_i + D_k)\,(S_i + S_k)$$

umgewandelt werden, doch ist zu beachten, daß für Teilchen mit gleichen Radien, wofür Gleichung [9] galt,

$$D_{ik} \cdot S_{ik} = 2\,DS$$

ist, also

$$DS = \frac{D_{ik} S_{ik}}{2}$$

gesetzt werden muß. Dann wird

$$DS = 1/4\,(D_i + D_k)\,(S_i + S_k). \qquad [11]$$

Wird Gleichung [11] mit Gleichung [10] kombiniert, so erhält man:

$$\boxed{-\frac{dn}{dt} = (D_i + D_k)\,(S_i + S_k)\,n^2}. \qquad [12]$$

Nunmehr kann der Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\eta r}$$

wobei

R = allgemeine Gaskonstante,
T = absolute Temperatur,
N = Loschmidtsche Zahl,
r = Teilchenradius,
η = Viskosität des Mediums

bedeuten, eingeführt werden und gleichzeitig kann für

$$S_{ik} = s\,r_{ik}$$

gesetzt werden, wobei angenommen wird, daß S stets das gleiche Vielfache s von r ist, d. h. die Attraktionsbereiche der beiden zusammentreffenden Teilchen jeweils das gleiche Vielfache der betreffenden Teilchenradien aufweisen.

$$S_1 = s\,r_1 \qquad S_2 = s\,r_2$$
$$D_1 = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\eta r_1} \qquad D_2 = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\eta r_2}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung [12] ergibt sich nun:

$$-\frac{dn}{dt} = \pi\frac{RT}{N n 6\pi\eta}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) s\,(r_1 + r_2)\,n^2$$

$$\boxed{-\frac{dn}{dt} = \frac{RTs}{6\eta N}\frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 \cdot r_2}\,n^2}. \qquad [13]$$

Um diese für Hydrosole abgeleitete Beziehung auch für Aerosole anwenden zu können, muß ebenso wie bei der Sedimentation die Cunninghamsche Korrektur angebracht werden. Hiernach muß für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{RT}{N}\frac{\left(1 + A\frac{l}{r}\right)}{6\pi\eta r}$$

[1]) Kennt man die Teilchenzahlen zu verschiedenen Zeiten t_0 und t, so kann k experimentell auch ohne Kenntnis von D und S bestimmt werden.

gesetzt werden. Die oben durchgeführte Ableitung führt nun zur Gleichung [14]:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{RTs}{6\eta N}\,\frac{(r_1+r_2)^2}{r_1\,r_2}\left(1+A\,\frac{l}{r}\right)n^2 \quad . \quad [14]$$

Da n und r von einander abhängig sind, läßt sich diese Gleichung nicht ohne weiteres integrieren. Trotzdem sind auch aus dieser Formulierung einige wesentliche Schlüsse auf die Koagulation von Aerosolen zu ziehen.

Aus dem Faktor

$$\frac{(r_1+r_2)^2}{r_1\,r_2}$$

geht der Einfluß der Teilchenradien auf die Koagulation hervor. Für $r_1 = r_2$, also für gleiche Radien, besitzt er einen minimalen Wert, nämlich 4. Also muß in diesem Falle die Koagulation ebenfalls am geringsten sein, wie es auch durch die Erfahrung bestätigt wird. Je größer der Unterschied der Teilchenradien wird, umso größer wird auch der Wert des Bruches und damit die Abnahme der Teilchenzahl in der Zeiteinheit. Tabelle II gibt einige Werte wieder, die unter der Annahme errechnet wurden, daß die Teilcheneinheit jeweils nur mit Vielfachen dieser Einheit zusammentrifft.

Tabelle II.
(Nach Whytlaw-Gray und Patterson, loc. cit.)

Größe des Teilchens, das mit dem Einheitsteilchen zusammenstößt	$\frac{(r_1+r_2)^2}{4\,r_1\,r_2}$
1	1,00
2	1,13
3	1,33
4	1,56
5	1,80
10	3,02
25	6,76
50	12,74
100	25,50

Ein ganz anderes Bild ergibt sich, wenn das Aerosol aus verschieden großen Teilchen besteht, die miteinander in Wechselwirkung treten, da sich dann ein Mittelwert für $\frac{(r_1+r_2)^2}{r_1\,r_2}$ angeben läßt, welcher wesentlich kleiner ist. Die Ursache hierfür ist, daß Teilchen mittlerer Größe normalerweise in größerer Anzahl vorhanden sind als kleine und große, wodurch die geringe Anzahl entsprechend großer Werte durch die viel größere Anzahl kleinerer Werte kompensiert wird. Tabelle III gibt eine Reihe Mittelwerte wieder, die so erhalten wurden, daß jeweils die gleiche Anzahl verschieden großer Teilchen miteinander in Wechselwirkung tritt, wobei jede Möglichkeit nur einmal berücksichtigt werden soll.

Tabelle III.
(Nach Whytlaw-Gray und Patterson.)

Bereich der Teilchenradien	Durchschnittswert $\frac{(r_1+r_2)^2}{4\,r_1\,r_2}$
1	1,00
1 bis 2	1,06
1 bis 3	1,11
1 bis 4	1,15
1 bis 5	1,19
1 bis 6	1,21
1 bis 7	1,24
1 bis 8	1,27

Als Beispiel für die Berechnung der Mittelwerte soll der an vierter Stelle stehende dienen. Zunächst wird für sämtliche Möglichkeiten der Zusammenstöße der Wert des in Frage kommenden Bruches ermittelt und schließlich die Summe aller Werte durch die Anzahl der Stoßmöglichkeiten dividiert:

Möglichkeiten von Zusammenstößen	$\frac{(r_1+r_2)^2}{4\,r_1\,r_2}$
1 mit 1	1,00
2 mit 2	1,00
3 mit 3	1,00
4 mit 4	1,00
1 mit 2	1,13
1 mit 3	1,33
1 mit 4	1,56
2 mit 3	1,04
2 mit 4	1,13
2 mit 1	1,13
3 mit 1	1,33
3 mit 2	1,04
3 mit 4	1,02
4 mit 1	1,56
4 mit 2	1,13
4 mit 3	1,02
Die Summe beträgt:	18,42

Insgesamt sind es 16 Stoßmöglichkeiten, so daß sich als Mittelwert für den Bruch 1,15 ergibt. — Allgemein ist im Teilchenradienbereich von 1 bis m die Anzahl der Stoßmöglichkeiten m^2 und die Stoßbeteiligung $2m$.

Obwohl die hier abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten nur für flüssige, kugelförmige Tröpfchen streng gelten und zur Voraussetzung haben, daß bei dem Zusammenstoß neu entstehende Teilchen ebenfalls Kugeln sind, hat die Erfahrung gelehrt, daß sie auch für andere Strukturen näherungsweise gelten, sofern es sich nicht um Kettenbildung handelt, auf die später noch besonders eingegangen werden soll[1]). Für stäbchenförmige Teilchen hat H. Müller (34) eine

[1]) Besonderheiten, wie Teilchenzusammenlagerungen zu großen Komplexen, finden ihren Ausdruck in besonders großen Werten für die Koagulationskonstante (vgl. Gleichungen [8a] und [9]).

besondere mathematische Beziehung für die Koagulation angegeben, welche durch Versuche von Wiegner und Marshall (35) experimentell bestätigt werden konnte.

Zur Herleitung der Smoluchowskischen Beziehung wurde außer der Brownschen Bewegung (gegeben durch den Diffusionskoeffizienten) und der Anziehungskraft (gegeben durch den Attraktionsradius) nur noch die Viskosität und die molekulare Feinstruktur (mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle) des Mediums in Rechnung gezogen. In vielen Fällen ist bei der Koagulation noch eine Reihe weiterer Einflüsse zu berücksichtigen, deren mathematische Einbeziehung nicht möglich ist, und auf die nun noch kurz eingegangen werden soll. Es handelt sich in erster Linie um die Rolle des Dampfdruckes der dispersen Phase und besonderer elektrischer und magnetischer Kräfte, welche zwischen den Teilchen herrschen können.

Isotherme Destillation.

Die Beobachtung, daß die Größe des Dampfdruckes vom Krümmungsradius der flüssigen Phase abhängt, geht auf Thomson (36) zurück. Er leitete dafür folgende Beziehung ab:

$$\varrho R T \ln \frac{P}{p} = \frac{2\sigma}{r} . \qquad [15]$$

Hierbei bedeuten:

ϱ = Dichte der Flüssigkeit,
R = Allgemeine Gaskonstante,
T = Absolute Temperatur,
P = Sättigungsdruck an einer Oberfläche vom Radius r,
p = Sättigungsdruck an einer ebenen Oberfläche,
σ = Oberflächenspannung.

Bei einem vorliegenden heterodispersen Aerosol wird hiernach der Dampfdruck der Einzelteilchen umso größer sein, je kleiner die Tröpfchen sind. Daher wird zwischen zwei benachbarten Teilchen eine „isotherme Destillation" eintreten, d. h. es wird das kleinere Teilchen verdampfen und das größere weiter wachsen. Mit der Zeit verschwinden so die kleinen Teilchen auf Kosten der großen. In den meisten Fällen kommt es aber trotzdem nicht dazu, daß alle Teilchen gleichgroß werden, weil nämlich drei Faktoren die isotherme Destillation einschränken: die Oberflächenspannung als Funktion des Krümmungsradius, die Anzahl der vorhandenen Kondensationskerne und die Anzahl der elektrischen Ladungen.

Elektrische und magnetische Kräfte zwischen den Teilchen.

Wenn man die Schwebeteilchen eines Aerosols im elektrischen Feld untersucht, so stellt man fest, daß ein Teil davon mit elektrischen Ladungen versehen ist, und zwar hat man gefunden, daß ein Aerosolteilchen, im Gegensatz zu den Lyosolen, nur wenige (2—3) Elementarladungen trägt. Die Aufladung kann entweder sofort bei der Herstellung, z. B. bei Dispersionsaerosolen durch Reibung an den Wänden der verwendeten Düse, durch den Lenard-Effekt oder auch pyroelektrisch, oder aber erst später entstehen. Man nimmt in diesem Fall an, daß die Aerosolteilchen sog. Kleinionen aus ihrer Umgebung einfangen. Kleinionen sind ionisierte Gasatome oder gespaltene Moleküle, die entweder durch radioaktive Strahlung, kosmische Höhenstrahlung, ultraviolette oder Röntgenstrahlung oder durch Verbrennungsprozesse entstanden und jederzeit in hinreichender Zahl vorhanden sind. Ein mit elektrischer Ladung versehenes Aerosolteilchen wird bisweilen als Großion bezeichnet.

Im allgemeinen wird beim Einfangen von Ionen, worauf in den meisten Fällen die Aufladung zurückzuführen ist, keine Ladungsart bevorzugt, so daß eine statistische Verteilung positiver und negativer Teilchen entsteht, und nur selten ein beträchtlicher Überschuß einer Sorte vorhanden ist.

Wie nicht anders zu erwarten und bereits früher erwähnt, kann die Aufladung des Aerosols die Koagulation wesentlich beeinflussen und zwar wird das Vorhandensein einer bipolaren Ladung zu schnellerem Aggregieren führen. Andererseits liegt der Gedanke nahe, durch gleichsinnige Aufladung des Sols eine Stabilisierung zu erzielen, worauf später noch eingehend zurückgekommen werden soll.

Neben elektrischen Kräften kommen in Sonderfällen, nämlich wenn es sich um ferromagnetische Stoffe handelt, bisweilen auch magnetische Kräfte in Frage, worauf ebenfalls später noch eingegangen werden soll.

Nachdem nunmehr in großen Zügen die Faktoren behandelt wurden, welche die Veränderungen, denen ein Aerosol unterliegt, kennzeichnen, soll zunächst für nicht-hygroskopische Nebel, d. h. also für solche, bei denen die Luftfeuchtigkeit ohne wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften ist, gezeigt werden, auf welche Weise die Teilchengröße beeinflußt werden kann.

Beeinflussung des Koagulationsvorganges bei nichthygroskopischen Nebeln.

Die am Anfang dieses Abschnittes genannten Variabeln, welche die Alterung eines Aerosols bedingen: Sedimentation und Teilchenwachstum, sind miteinander eng verknüpft, und zwar ist die Sedimentation (und damit auch die Stabilität) stets abhängig von der Teilchengröße

und deren zeitlichen Veränderungen. Es soll nun zunächst untersucht werden, wie die Teilchengröße beeinflußt werden kann, damit ein möglichst stabiles Aerosol entsteht.

Zur Einschränkung der in den vorangegangenen Darlegungen behandelten Variabeln wollen wir uns hier auf den Sonderfall nichthygroskopischer feinteiliger Nebel beschränken, weil für das Teilchenwachstum außer den physikalischen und evtl. auch chemischen Eigenarten der Substanzen an und für sich auch deren Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium eine große Rolle spielt, wobei der Luftfeuchtigkeit eine besondere Bedeutung zukommt. — Für die Auswahl von nichthygroskopischen Substanzen spricht außerdem, daß es praktisch in großen oder mittelgroßen Nebelkammern nicht gelingt, den Einfluß des Wasserdampfes von vornherein auszuschließen. Das eventuelle Auftreten von adsorbierten Wassermolekülen an nichthygroskopischen Teilchen wird noch besonders behandelt werden müssen, jedoch sei vorweggenommen, daß unseren Untersuchungen nach keine große Beeinflussung festzustellen ist.

Will man nun ein recht stabiles Aerosol herstellen, so muß man einerseits dafür sorgen, daß die Teilchen nach ihrer Entstehung möglichst klein sind, zweitens die Teilchengrößenverteilung ein recht großes Maximum aufweist (d. h. ein sog. isodisperses Aerosol entsteht, damit bei der Sedimentation keine Trennung in Gruppen verschieden großer Teilchen eintreten kann) und drittens Koagulation bzw. Aggregation keine wesentliche Rolle spielen, wobei die Einflüsse elektrischer oder magnetischer Kräfte mit einbezogen werden sollen. Schließlich soll die Substanz bei Zimmertemperatur einen möglichst niedrigen Dampfdruck besitzen, damit die isotherme Destillation vernachlässigt werden kann.

Von sonstigen Einflüssen, wie z. B. Konzentration des Aerosols, Temperatur, Gasdruck und Viskosität des Mediums, soll zunächst abgesehen werden, weil diese Faktoren leicht konstant gehalten werden können und es bei unseren Versuchen auch im allgemeinen waren. Ist die Smoluchowskische Koagulationstheorie anwendbar, so lassen sich nach Formel [14] hierüber zumindest qualitativ einige Aussagen machen.

An einem größeren Aerosolvolumen läßt sich aber begreiflicherweise keiner der Faktoren wirkungsvoll variieren, weshalb auch nicht näher darauf eingegangen werden soll. Es mag nur noch erwähnt werden, daß bei quantitativer experimenteller Nachprüfung der Smoluchowskischen Beziehung erhebliche Abweichungen von den theoretischen Werten festgestellt wurden, die von Whytlaw-Gray (37) als Meßfehler, jedoch von Winkel und Jander (32) als Unzulänglichkeiten der theoretischen Grundlagen gewertet wurden. Die Gründe dafür, daß die etwa nach Gleichung [9] bestimmte Koagulationskonstante in Wirklichkeit verschiedene Werte ergeben kann, sollen in erster Linie darin zu suchen sein, daß ein aus kugelförmigen Teilchen bestehendes homogenes Aerosol bei der mathematischen Ableitung vorausgesetzt und die Gesetzmäßigkeiten der „schnellen" Koagulation angenommen werden, obwohl sicherlich nur ein Teil der Zusammenstöße zur Vereinigung führt, weil elastische Stöße ebenso leicht möglich sind, wie unelastische, hervorgerufen durch die sterischen Eigenschaften der Substanz. In der Mehrzahl der Fälle sind alle diese Annahmen unzutreffend oder zumindest nur annähernd berechtigt, so daß die Smoluchowskische Formulierung einen Ideal- bzw. Grenzfall darstellt.

Eine wirksame Beeinflussung der Stabilität gelingt nur durch Anlagerung der Aerosolteilchen an größere, schwerere Sedimente, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Herstellung eines feinteiligen Aerosols.

Zur Herstellung eines feinteiligen Aerosols wählt man am besten die Kondensationsmethode (38), d. h. man läßt die Aerosolteilchen durch Wachstum aus der molekulardispersen Verteilung entstehen. Über die Kinetik der Entstehung von Flüssigkeitströpfchen aus der Gasphase gibt M. Volmer (39) in seiner Monographie Aufschluß. Es soll an dieser Stelle hierauf nicht näher eingegangen, sondern nur die bekannte Tatsache erwähnt werden, daß zur Bildung einer neuen Phase ein sog. Keim oder Kern vorhanden sein muß, an welchem sich der Phasenübergang vollzieht. Beim Übergang von der Gasphase zur Flüssigkeit, wie wir ihn bei der Kondensationsmethode vor uns haben, dienen meist Gasionen (d. h. geladene Moleküle bzw. Atome, z. B. von Luftsauerstoff oder Stickstoff) als Kondensationskerne, über deren Entstehungsmechanismus bereits berichtet wurde. Durch geeignete Filter läßt sich die Luft nur einige Zeit lang keimfrei halten, weil sich die Ionen stets neu bilden. — Ist nun aber einmal ein kleines Flüssigkeitsteilchen vorhanden, so beginnen weitere Gasmoleküle der Substanz sich daran zu kondensieren und das Wachstum beginnt. Sollen die Teilchen recht klein bleiben, so muß man dafür sorgen, daß die Konzentration des Aerosoldampfes möglichst niedrig ist, d. h. man muß den Dampf- bzw. Partialdruck möglichst gering werden lassen, was man durch starke Abkühlung erreichen kann. Besonders geeignet werden sich dabei solche Substanzen erweisen, die eine steile Dampfdruckkurve (40)

besitzen, denn dann wird die Dampfkonzentration und damit die an der Entstehungsstelle des Nebeltröpfchens anwesende Menge von Dampfmolekülen möglichst niedrig sein. Künstlich kann man das dadurch erreichen, daß man die Abkühlung möglichst rasch vonstatten gehen läßt, indem man den Dampf einer engen Düse mit großer Geschwindigkeit entströmen läßt und

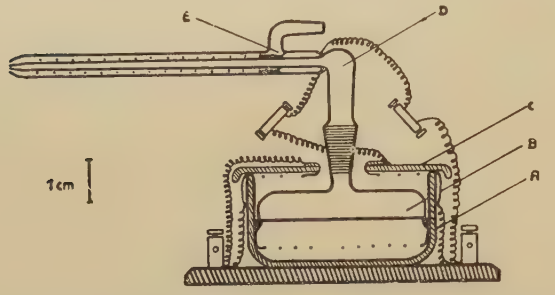


Abb. 5. Vernebelungsapparat mit elektrischer Innenheizung. A = Porzellanglühschälchen mit Heizwicklung, B = Verdampfungskölbchen, C = Porzellandeckel mit Heizwicklung, D = rechtwinklig gebogene Strahldüse, E = Mantelrohr mit Gaszuführungsstutzen.

dafür sorgt, daß auf kurzer Strecke ein großes Temperaturgefälle vorhanden ist. Beispiel einer solchen Verdüsungsapparatur, allerdings für den hygroskopischen SO_3-Nebel gedacht, ist der nicht veröffentlichte Vernebler nach F. Freude (Abb. 5), bei welchem ein mit Luft gemischter, gasförmiger Schwefeltrioxydstrom bis zur Austrittsöffnung elektrisch geheizt wird. — Über die

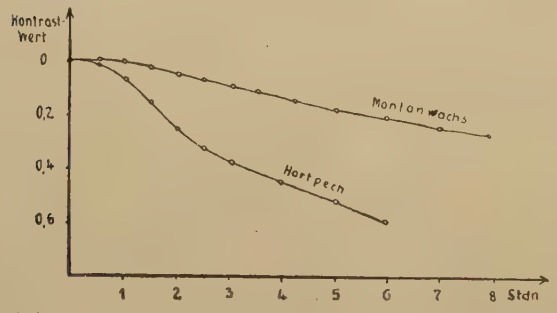


Abb. 6. Vergleich eines Montanwachs- und eines Hartpechnebels.

von uns insbesondere bei Pechen u. dgl. verwendete Versuchsanordnung soll später noch eingehend berichtet werden.

Von den vielen organischen und anorganischen Substanzen, die untersucht wurden, gelang es nun, in Pechen und Wachsen Stoffe zu finden, die den geforderten Bedingungen entsprachen. Insbesondere bildet Montanwachs ein so stabiles Aerosol, wie es durch keine andere Substanz erzielt werden kann[1]).

[1]) Die Zusammensetzung von Montanwachs ist noch nicht restlos erforscht. Nach heutigen Anschauungen besteht es zum Teil aus freier und veresterter Montansäure, Tetrakosonol, Cerylalkohol und Myricylalkohol. Wir konnten feststellen, daß nicht alle Bestandteile in gleicher Weise an der Nebelbildung beteiligt sind. Die außerordentliche Stabilität muß wohl in erster Linie auf den geringen Dampfdruck der Ester der Montansäure zurückgeführt werden.

Abb. 6 zeigt den Verlauf der Sichtverschleierungskurve des Montanwachses im Vergleich zu der eines normalen Pechnebels.

Die Kurve des letzteren entspricht etwa derjenigen eines sehr feinteiligen Schwefelsäurenebels. Die Aerosolkonzentration war etwa 500 mg/cbm. Als Versuchsraum diente eine 10 cbm-Kammer, die Kontrastwerte wurden mittels Pulfrich-Photometer, wie früher beschrieben (s. S. 223), gemessen. Während bei Pech der Siedepunkt nicht weit vom Schmelzpunkt entfernt liegt und bei relativ niedriger Temperatur größere Mengen Aerosol entstehen, schmilzt Montanwachs bei etwa 80° C und muß auf etwa 300° C erhitzt werden, um größere Mengen Dampf abzugeben. Bis zum Siedepunkt (ca. 320° C) verläuft nunmehr die Dampfdruckkurve sehr steil, wie es zur Entstehung eines feinteiligen Nebels erforderlich ist. Leider lassen sich Dampfdruckmessungen nur mit sehr geringer Genauigkeit durchführen, weil Montanwachs keine chemisch einheitliche Substanz darstellt.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, sind bei diesem Aerosol weder Feuchtigkeit noch isotherme Destillation von großem Einfluß, auch die elektrische Aufladung erwies sich als unbedeutend (siehe später). Magnetische Kräfte scheiden aus, da sie nur bei ferromagnetischen (also besonderen metallischen) Stoffen auftreten. Somit kann für die Alterung des Aerosols in der Hauptsache nur die Sedimentation und die Koagulation verantwortlich gemacht werden und die Beeinflussung der Stabilität nur durch Beeinflussung der Koagulation geschehen. Inwieweit zusammenstoßende Tröpfchen ein neues kugelförmiges Teilchen ergeben, mag dahin gestellt sein. Experimentelle Befunde scheinen dagegen zu sprechen, denn einmal ist es uns nicht möglich gewesen, auch im Falle eines sehr dichten Nebels mit relativ großen Teilchen, eine Mikroaufnahme zweier aneinanderhängender Einzelpartikel zu erzielen, und zweitens dürfte das vollständige Zusammenfließen kleiner Tröpfchen des außerordentlich viskosen, beinahe festen Wachses wohl unwahrscheinlich sein. Somit bleibt von den verschiedenen Möglichkeiten, die Teilchen größer zu gestalten, nur die übrig, eine andere Substanz anzulagern oder adsorbieren zu lassen.

Bedeutende Vergrößerung der Koagulation.

Auf der Suche nach Substanzen mit steiler Dampfdruckkurve und großem Unterschied

Tabelle IV. Schmelz- und Siedepunkte einiger organischer Substanzen.

	Schmelzpunkt (° C)	Siedepunkt (° C)
Montanwachs . .	ca. 80	ca. 320
Paraffin.	ca. 50	ca. 270
Anthracen. . . .	217	351
Phenanthren. . .	100	340
Naphthalin . . .	80	218
β-Naphthol . . .	122	286
Pyrogallol. . . .	132	293

zwischen Schmelz- und Siedetemperatur (vgl. Tabelle IV) fanden wir zufällig, daß Phenanthren- und auch β-Naphtholteilchen das Bestreben haben, nach ihrer Entstehung lange Ketten zu bilden, die aus kleinsten Kriställchen bestehen, welche an bestimmten Stellen zusammengelagert sind. Unser Gedanke war nun, evtl. die Wachsteilchen als Kondensationskerne für die aus sich zusammenlagernden Kristallflittern bestehenden Ketten zu benutzen und so den Wachsnebel mitzureißen („Mitreißmethode"). Tatsächlich gelang es auch, den angestrebten Effekt zu erzielen, nur mit dem Unterschied, daß die Wachsteilchen nicht als Kristallisationszentren dienten, sondern nach und nach von den Kettengliedern angezogen und erfaßt wurden. Mikroaufnahmen bzw. mikroskopische Betrachtungen von besonders großen Kristallen ließen einwandfrei erkennen, daß die Wachsteilchen an den verschiedensten Ecken angelagert wurden und keinesfalls im Innern der Kristalle zu suchen waren. Dieser Befund konnte noch dadurch erhärtet werden, daß andere Substanzen, die nach ihrer Verdampfung ebenfalls Flitter bilden (wie z. B. Chrysen), keinerlei Neigung zeigen, die Pech- bzw. Wachsteilchen anzuziehen oder als Kristallisationskeime zu benutzen, denn die Mikrobilder wiesen selbst bei geringer Wachsaerosolkonzentration stets viele einzelne Pechtröpfchen auf, ganz im Gegensatz zur Anwendung von Phenanthren oder β-Naphthol, bei der die Anzahl Pechtröpfchen immer geringer wurde und mit der Zeit fast restlos auf 0 zurückging. Auf die mutmaßliche Art der in Frage kommenden Kräfte soll später noch eingegangen werden.

Abb. 7 bis 9 geben photographische Aufnahmen mikroskopischer Zeichnungen bei etwa 400facher Vergrößerung wieder. Das direkte Photographieren der Mikrobilder war insofern unmöglich, als die Ketten räumliche Struktur aufwiesen, zu deren Abbildung die geringe Tiefenschärfe unserer optischen Einrichtung nicht ausreichte. Wir zeichneten deshalb die auf einen Zeichentisch projizierten Ketten, wobei jeweils nach und nach auf die einzelnen Kettenglieper scharf eingestellt wurde, so daß in den Abbildungen die Projektionen der Kettengebilde in die Papierebene wiedergegeben werden. In Abb. 7 sind einige β-Naphtholketten zu sehen,

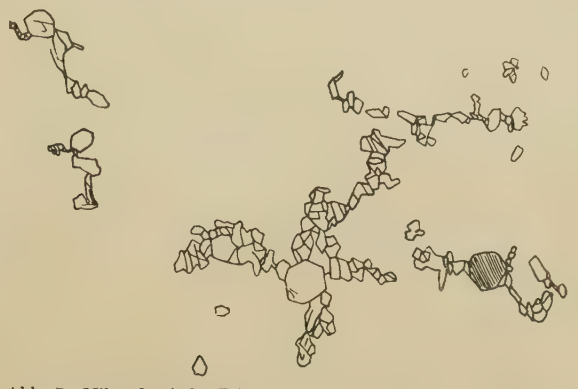


Abb. 7. Mikroskopische Zeichnung eines β-Naphthol-Sedimentes (400fach vergrößert).

Abb. 8. Mikroskopische Zeichnung eines durch Naphthalin niedergeschlagenen Montanwachsnebels (400fach vergrößert).

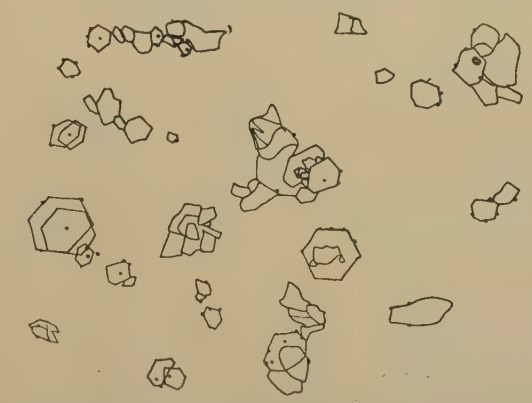


Abb. 9. Mikroskopische Zeichnung eines durch Anthracen niedergeschlagenen Montanwachsnebels (400fach vergrößert).

während die Abbildungen 8 und 9 zeigen, wie die Montanwachsteilchen an den einzelnen Kristallen des Entnebelungsmittels (Naphthalin und Anthracen) angelagert sind.

Zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen soll noch kurz auf die meist benutzte Darstellungsmethode eingegangen werden.

Das zur Stabilitätsverminderung eines Aerosols angewandte Zusatzmittel wurde ebenso wie die in das Aerosol selbst überzuführende Substanz in je einem Simon-Müller-Ofen (mit Vorschaltwiderstand betrieben) bis kurz unterhalb

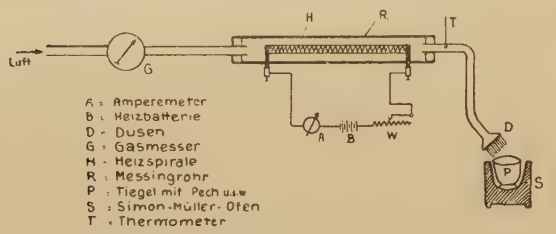


Abb. 10. Erzeugung von Aerosolen mittels eines heißen Luftstromes.

des Siedepunktes erhitzt und sodann durch einen heißen Luftstrom verblasen (Abb. 10). Zur Einhaltung genau reproduzierbarer Versuchsbedingungen wurden die Temperaturen der heißen Luft und der flüssigen Substanz kontrolliert. Beide ließen sich durch Widerstände bequem regeln und nach einer Eichkurve beliebig groß einstellen, unter der Voraussetzung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit des zum Verblasen angewandten Luftstromes.

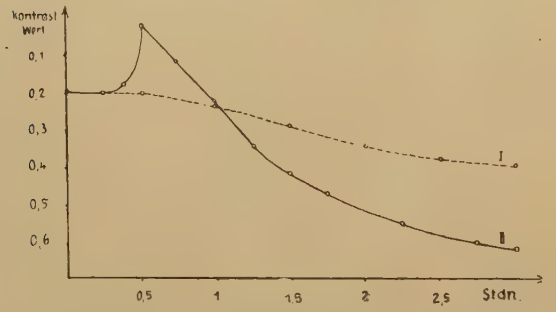


Abb. 11. Kontrast/Zeit-Kurve eines Montanwachsnebels ohne (I) und mit (II) Entnebelungsmittel (= β-Naphthol).

Um den zu erwartenden Effekt recht deutlich zu erkennen, wurde mit dem Verblasen des Entnebelungsmittels so lange gewartet bis zunächst vor allem die größten Teilchen ausgefallen waren. Kurz nach der Entstehung ist das Aerosol besonders starken Veränderungen unterworfen, weil zuerst die größeren Teilchen, deren Entstehung nie ganz zu vermeiden ist, sedimentieren. Besonders an der heißen Entstehungsstelle, wo die Brownsche Bewegung der Gasmoleküle, auf G und der erhöhten Temperatur und der hohen Konzentration groß ist, kommt es bevorzugt zur Koagulation. Erst wenn keine neuen Teilchen mehr gebildet werden und der Einfluß der heißen Entstehungsstelle sich nicht mehr auswirken kann, geht die Koagulation stark zurück.

Wie Gibbs (41) und Whytlaw-Gray (37) in ihren Monographien mitteilen, dauert die instabile Periode etwa 5 Stunden, eine Zeit, die wie anschließend noch erklärt werden soll, bei unseren Versuchen nicht abgewartet werden konnte. Besonders Whytlaw-Gray hat für NH_4Cl-, CdO-, CuO- oder ZnO-Aerosole festgestellt, daß die Alterung in drei Perioden eingeteilt werden kann. Während der ersten herrscht die Koagulation vor, und das Anwachsen des Teilchengewichtes bedingt eine rasche Sedimentation. Mit der Zeit werden jedoch die Möglichkeiten von Zusammenstößen geringer, weil auch die Teilchenzahl abgenommen hat, und schließlich stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei welchem die Zahl der Zusammenstöße ein Minimum erreicht oder im Falle von Teilchengrößen unter 0,1 μ bei gewöhnlichen Druckbedingungen ganz verschwindet. Da die nach Absedimentierung der größeren übrig bleibenden kleinen Teilchen sehr langsam fallen, ändern sich dann Teilchenzahl und optische Eigenschaften des Aerosols nur noch langsam. — Zwischen dieser stabilen und der zu Anfang vorhandenen instabilen Periode liegt eine dritte, in welcher sich die beiden Zustände überlagern. Obwohl die stabile Periode selbst in kleinen Versuchskammern bis zu einem cbm herab 24 Stunden und länger währen kann, haben wir unsere Versuche nach der sog. Mitreißmethode etwa eine halbe Stunde nach der Vernebelung der Aerosolsubstanz begonnen, weil einerseits die bequeme Prüfmethode mit dem Pulfrich-Photometer besonders bei dichten Nebeln zuverlässig ist[1]), und die Dichte des Nebels wegen der damit zusammenhängenden vermehrten Koagulation nicht beliebig gesteigert werden kann, es uns andererseits auch nur auf den Nachweis bzw. ungefähren Umfang des Effektes als solchen ankam.

Abb. 11 gibt eine graphische Darstellung wieder, aus der ersichtlich ist, wie groß unter den eben erwähnten Versuchsbedingungen der erzielte Mitreißeffekt bei Anwendung von β-Naphthol ist. Es wurden wie üblich die Kontrastwerte mittels des Pulfrich-Photometers gemessen und gegen die Zeit aufgetragen. Bei dem angeführten Diagramm handelt es sich um einen in unserer 1-cbm Kammer angestellten Versuch. Ein Vergleich mit Werten des Diagramms von Abb. 6 ist nicht möglich, weil die verschieden großen Versuchsräume verschiedene

[1]) Eine verhältnismäßig hohe Nebelkonzentration mußte bei unseren Versuchen stets in Kauf genommen werden, um die Kürze des Lichtweges, bedingt durch die räumlichen Abmessungen, zu kompensieren.

geometrische Beschaffenheit aufwiesen und dadurch verschieden große Wandeffekte zur Folge hatten.

Über die Natur der zur Kettenbildung führenden Kräfte.

Der durch die Kettenbildung bei bestimmten organischen Substanzen bewirkte Koagulationseffekt an Pech- und Wachsnebeln erwies sich als eine Besonderheit für diese, und es interessierte deshalb, die Natur der Kräfte, welche einerseits die Kettenglieder zusammenhalten und andererseits zwischen diesen und den Wachsteilchen wirksam sind.

Wie schon früher erwähnt, scheiden magnetische Kräfte aus, weil es sich in unserem Fall um nichtmetallische Stoffe handelt. Für besondere ferromagnetische Substanzen konnte D. Beischer (42—44) Kettenbildung in einigen Fällen einwandfrei auf magnetische Kräfte zurückführen. — Viel näher liegt der Gedanke, daß es sich um elektrische Kräfte handeln könnte. D. Beischer (45) konnte für einige organische Verbindungen das Auftreten von Pyroelektrizität, d. h. die Entstehung von elektrischer Aufladung durch Wärmeeinwirkung nachweisen. Pyroelektrizität kann auftreten, wenn sich ein Kristall aus Dipoleinzelteilchen zusammensetzt, die sich zum Teil kettenförmig absättigen, so daß an bestimmten Stellen Ladungen erhalten bleiben, wodurch der Gesamtkristall Dipoleigenschaften erhält. Normalerweise befindet sich um einen solchen Kristall eine Wasserhaut, innerhalb der die aus der Atmosphäre stammenden Ladungen zur Absättigung der Dipole dienen. Durch Abkühlen oder Erhitzen wird die Ordnung im Kristall eine andere und die Absättigung zerstört, wodurch der wahre Dipolcharakter zur Auswirkung kommt. Das Einfangen neuer Ladungen aus der Atmosphäre ist aber eine Zeitfrage, so daß die Kettenbildung inzwischen ermöglicht wird.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß es sich bei unseren organischen Entnebelungsmitteln auch um pyroelektrische Erscheinungen handeln könnte, zumal die Dispergierung bei recht hohen Temperaturen geschah. Wir modifizierten daher unser Vernebelungsverfahren und gingen von der Kondensationsmethode, die von wenigen Ausnahmen abgesehen [z. B. Herstellung des Aerosols durch Belichten gasförmiger Metallalkyle (46, 47) oder Eisenpentacarbonyldampf (48)] stets mit Erhitzung verknüpft ist, zur Dispersionsmethode über. Um eine recht weitgehende Aufteilung zu erreichen, versprühten wir nicht zu konzentrierte Lösungen der Entnebelungssubstanz in einem leichtverdampfenden Lösungsmittel. Wie auch G. Jander und E. Wygasch (49) mitteilen, gelingt es mit Hilfe Schlickscher Wirbelstromdüsen durch Konzentrationsänderungen der Lösung, die Teilchengröße weitgehend zu variieren. Wir lösten die in Frage kommenden Stoffe in einem der in Tabelle V angegebenen Lösungsmittel und versprühten entsprechende Mengen der Lösung. Mikroaufnahmen der Sedimente zeigten auch in diesem Fall Zusammenlagerung der Teilchen zu Ketten, und Versuche mit Wachsnebeln wiesen den hiernach zu erwartenden Koagulationseffekt auf (s. Abb. 12). Somit erscheint es unwahrscheinlich, daß pyroelektrische Beeinflussung eine Rolle spielt.

Wir überzeugten uns auch davon, daß die von Beischer als Beispiel genannte Substanz:

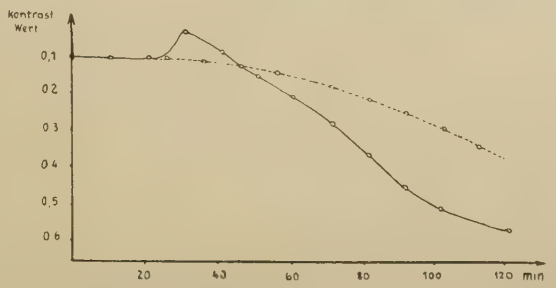


Abb. 12. Stabilitätsbeeinflussung eines Montanwachsaerosols durch Phenanthren gelöst in Chloroform (gestrichelte Kurve = Montanwachs allein).

α-Amino-azo-benzol nur bei der Vernebelung durch Erhitzen Kettenbildung aufweist, während die aus alkoholischer Lösung auf kaltem Wege erzeugten Teilchen keinerlei Neigung zur Zusammenlagerung zeigen.

Trotz dieses Befundes war es noch nicht ganz ausgeschlossen, daß elektrische Kräfte eine Rolle spielen könnten, denn die Dispersionsmethode bietet die Möglichkeit der Entstehung elektrostatischer Aufladungen. H. Nitka (50) hat in einem Sammelreferat die Möglichkeiten hierzu

Tabelle V. Löslichkeiten einiger organischer Substanzen bei 20° C.

Substanz	Formel	Löslichkeit
Naphthalin	$C_{10}H_8$	4,2 g/100 cm³ Alkohol 40,2 g/100 cm³ Benzol
Anthrazen	$C_{14}H_{10}$	1,77 g/100 cm³ Chloroform 0,8 g/100 cm³ Alkohol
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	10 g/100 cm³ Alkohol (78° C) etwas löslich in Chloroform
β-Naphthol	$C_{10}H_7OH$	12,5 g/100 cm³ Alkohol 76,9 g/100 cm³ Äther
α-Naphthol	$C_{10}H_7OH$	etwas löslich in Alkohol etwas löslich in Benzol
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	etwas löslich in Alkohol
α-Amino-azo-benzol		etwas löslich in Alkohol

diskutiert. Hiernach sind für das Zustandekommen von Aufladungen isolierende Flüssigkeiten besonders geeignet. Unsere organischen Stoffe dürften aber durchweg als praktische Isolatoren angesehen werden. Nun ist aber zwischen Dipolbildung und Aufladung der Teilchen zu unterscheiden, und letztere dürfte keinesfalls zu Kettenbildung führen. So wäre die Bildung von Dipolen nur im elektrischen Feld möglich und das elektrische Feld müßte man sich z. B. durch Lenard-Effekt oder Reibungselektrizität, die in der durchströmten Düse entstanden ist, aufgebaut denken. Voraussetzung für diese Möglichkeit der Erklärung für die Kettenbildung wäre also, daß ein Teil der Aerosolteilchen zum Aufbau des elektrischen Feldes dient, während dem anderen in diesem Feld der Dipolcharakter erteilt wird. — Es leuchtet ein, daß diese Deutung sehr unwahrscheinlich ist und wohl elektrische Dipolkräfte für die Kettenzusammenlagerung ohne ein besonderes von vornherein bestehendes elektrisches Feld nicht in Frage kommen. Hierfür sprechen auch Versuche von D. Beischer (51), welcher zeigen konnte, daß z. B. bei Zinkoxyd-Aerosolen im elektrischen Feld die Dipolbildung zur Zusammenlagerung führt, wodurch eine raschere Koagulation herbeigeführt wird.

Der gleiche Autor (52, 53) konnte durch Festigkeitsmessungen an größeren Sedimenten zeigen, daß besonders hohe Werte dann auftreten, wenn es sich um Kräfte handelt, die von magnetischen oder elektrischen Dipolen herrühren. In den anderen Fällen, wozu nach den bisherigen Ausführungen wohl auch unsere Phenanthren- bzw. β-Naphthol-Ketten gehören, sind sog. London-van der Waalssche Kräfte wirksam (54, 55). Diese sind im Gegensatz zu den Dipolkräften nicht absättigbar, d. h. sie können gleichzeitig auf mehrere Partikel wirksam sein, und sind somit ihrem Verhalten nach beispielsweise der Schwerkraft vergleichbar. Obwohl die Aufklärung des Ursprungs dieser Anziehungskräfte erst mit Hilfe der Quantenmechanik möglich wurde, können sie auch ohne diese verständlich gemacht werden (56). Wir wissen heute, daß es sich um sog. Austauschkräfte, die auf elektrostatische Wirkungen zurückzuführen sind, handelt.

Obwohl das einzelne Atom oder Molekül im Durchschnitt nach außen neutral, d. h. ohne permanente elektrische Wirkung ist, wird es doch kurze Zeitabschnitte geben, in denen es ein Dipolmoment besitzt, wodurch in einer Nachbarpartikel ein solches gleichgerichtetes influenziert wird und dadurch die gegenseitige Anziehung zustande kommt.

Nach der Ansicht von Beischer, wie er sie in den beiden zuletzt zitierten Arbeiten (52, 53) äußert, kommt es nun nur zu einer Kettenbildung, wenn Dipolkräfte in den Molekülen wirksam sind, wogegen bei Zusammenstößen, die nur auf Grund der Brownschen Bewegung entstanden sind, Aggregate gebildet werden, denen keine besondere Gestalt eigen ist. Trotz dieser Annahme gelingt es ihm aber durch einen Kunstgriff, an kettenförmigen Teilchen die London-van der Waalsschen Kräfte allein zu messen.

Zu diesem Zweck wird einmal im Falle des durch Belichten von Eisenpentacarbonyl in Luft erzielten Eisenoxydaerosols ein elektrisches Feld angelegt und nach dessen Abschalten die Reißfestigkeit durch Bestimmung der Länge der gebildeten Ketten (aus deren Eigengewicht) ermittelt. Hierbei wird angenommen, daß beim Abschalten des Feldes im homogenen Dielektrikum die Polarisation sofort verschwindet, bis auf einen ganz geringen „Rückstand", der auf Anlagerung von Kleinionen zurückgeführt wird, die durch das Belichten in großer Zahl gebildet worden sind. Anders verhält sich ein Zinkoxydaerosol, dargestellt aus Zinkdiäthyldampf, der im Stickstoffstrom in die von Luft erfüllte Versuchskammer geleitet wird. Hier können die wenigen vorhandenen Kleinionen keine zusätzliche Aufladung der Einzelteilchen hervorrufen, denn zur wirksamen Beeinflussung bzw. Überlagerung der London-van der Waalsschen Kräfte durch elektrische müßte je Einzelteilchen der Kette mindestens eine Ladung eingefangen worden sein, wenn die Zerreißfestigkeit zwischen allen Kettengliedern die gleiche sein soll.

Obwohl nach diesen Versuchen von Beischer eine Ketten-Bildung nur durch Dipole stattfinden kann, ist es doch möglich, in einzelnen Fällen die elektrischen Kräfte, die zur Zusammenlagerung führten, auszuschalten und die einmal vorhandene Kette beisammen bestehen zu lassen, wobei nur noch London-van der Waalssche Kräfte für den Zusammenhalt verantwortlich sind und gemessen werden können.

Wenn wir nun für unsere Substanzen magnetische oder elektrische Kräfte als sehr unwahrscheinlich erachten, so bleibt die Möglichkeit der Annahme, daß es sich um London-van der Waalssche Kräfte handeln kann, die für den Zusammenhalt der Einzelkettenglieder sorgen. Einer persönlichen Aussprache mit G. Briegleb (57) zufolge ist eine solche Auffassung durchaus möglich.

Nach einer privaten Mitteilung von Beischer tritt die Kettenbildung bei anorganischen und organischen Stoffen in weit größerem Umfang auf, als nach den veröffentlichten Arbeiten

zu erwarten wäre, und zwar auch dann, wenn elektrische Kraftfelder fehlen. Wenn wir nun bei unseren Substanzen annehmen, daß die Zusammenlagerung auf Grund der besonderen Kristallstrukturen bzw. Kristallausbildungen zur gerichteten Koagulation führt, so ist sicher die Annahme berechtigt, daß für den gegenseitigen Zusammenhalt London-van der Waalssche Kräfte verantwortlich zu machen sind.

Die quantitative mathematische Beziehung für die genannten Kräfte wurde durch H. C. Hamaker (58, 59) angegeben und lautet:

$$K = \frac{A\,D}{24\,d^2}\ \text{dyn}\,,$$

wobei A eine Konstante von der Größenordnung 10^{-13} bis 10^{-12} erg ist, D der Durchmesser und d der Abstand bedeuten.

Als Beispiel berechnet Beischer die Kraft, die zwischen zwei Eisenoxydteilchen herrscht, deren Größe bestimmt werden konnte. Auf Grund der unregelmäßigen Gestalt der Teilchen nahm er an, daß die Annäherung bis höchstens 5 Å erfolgen kann, woraus für die Kraft K der Wert von $5 \cdot 10^{-5}$ dyn errechnet (A mit 10^{-13} erg angenommen), und sich die Reißfestigkeit zu 35 g/cm² ergibt. Vergleicht man diesen Wert mit dem experimentell ermittelten (=15—25 g/cm²), so sieht man, daß die Übereinstimmung hinreichend ist, wenn man einmal von der zuvor erwähnten Möglichkeit adsorbierter Ladungen von Kleinionen absieht, deren Außerachtlassung streng genommen nur bei dem nicht durch intensive Lichteinstrahlung hergestellten Zinkoxyd-Aerosol berechtigt ist.

Überläßt man die kettenförmigen Sedimente eine zeitlang sich selbst, so kann es vorkommen, daß die isotherme Destillation und auch die Oberflächendiffusion die Feinstruktur bedeutend verändern. Einmal ist es möglich, daß die Stoßstellen dadurch überbrückt werden, daß Oberflächendiffusion und isotherme Destillation für einen Substanztransport sorgen und es zu einer Verkittung kommt. Dann kann es aber auch möglich sein, daß gerade die isotherme Destillation für eine Lockerung sorgt, indem die größeren Teilchen auf Kosten der kleineren wachsen und die Berührungsstellen verschwinden. Bei Naphthalinketten konnten wir mit der Zeit diese Beobachtung machen, wobei sicherlich auch die Verdampfung an sich (d. h. die Dampfabgabe an die Umgebung) noch eine Rolle gespielt haben mag.

Zum Schluß sei noch auf eine Arbeit von H. Dunken (60) hingewiesen, die die theoretische Berechnung elektrostatischer Kräfte behandelt, wie sie zwischen molekularen Dipolen und Quadrupolen herrschen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Zusammenhalt zwischen den einzelnen Kettengliedern bei den von uns angewandten Stoffen, wie Phenanthren, Naphthalin, β-Naphthol usw., wahrscheinlich durch London-van der Waalssche Kräfte bedingt ist, denn die Wirkung oder das Vorhandensein magnetischer oder insbesondere elektrischer Felder konnte nicht nachgewiesen werden.

Weitere Möglichkeiten zur Beeinflussung der Koagulation.

Wie bereits früher erwähnt, gelingt die wirksame Beeinflussung größerer Nebelvolumina nur durch Anlagerung der Einzelteilchen an größere Sedimente. Nunmehr soll noch auf zwei Verfahren eingegangen werden, die ebenfalls eine gewisse Verringerung der Stabilität ermöglichen. Einmal gelingt es durch Ultraschall, die Koagulation zu vergrößern, und dann sind Versuche angestellt worden, durch Corona-Entladung einen Effekt zu erzielen, der bekanntlich in dem sog. Cottrell-Verfahren seine technische Bedeutung erlangt hat.

O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann (61—64) konnten feststellen, daß unter intensiver Einwirkung von Ultraschallwellen eine Koagulation von Aerosolen stattfindet. Leider scheitert die Übertragbarkeit auf große Räume an der Unzulänglichkeit der Schallquellen. Einerseits ist es sehr schwer, die Ultraschallstrahlen vom schwingenden System möglichst verlustfrei auf Luft zu übertragen, wozu Einschaltung besonderer Medien (z. B. Paraffinöl) notwendig ist und es deshalb nicht gelingt, hinreichend große Energiemengen abzustrahlen, andererseits fehlt die Möglichkeit, diese abgestrahlten Energien hinreichend zu konzentrieren bzw. zu richten. — Man ist deshalb von dem üblichen Prinzip des Magnetostriktionsstabes und des Schwingquarzes abgekommen und hat im sog. Hartmann-Generator (65, 66) eine Schallquelle konstruieren können, die sich für die Koagulation von Aerosolen besonders gut eignet. Es handelt sich um das Prinzip der Galton-Pfeife, wonach Preßluft mit Überschallgeschwindigkeit durch eine Düse gepreßt wird, wobei der Luftstrahl auf einen als Resonator dienenden, genau auf die Düsenweite abgestimmten Hohlzylinder gerichtet ist, wodurch die Luft zu Schwingungen hoher Frequenzen bis zu 70 kHz angeregt wird. Der Vorteil der Methode besteht in der direkten Erzeugung von Schallwellen ohne Einschaltung eines übertragenden Mediums, wodurch die Energieausbeute wesentlich günstiger liegt als beim magnetostriktiven oder Schwingquarz-Verfahren. Das Frequenzgebiet zwischen 5 und 50 kHz erwies sich für die

Koagulation von Aerosolen als besonders geeignet.

Die Kinetik des Koagulationseffektes konnte durch mikrokinematographische Aufnahmen (63) gedeutet werden. Zu Beginn der Beschallung, wenn die Teilchen noch klein sind, nehmen sie sowohl an der akustischen Schwingung als auch an der allgemeinen Gasströmung zwischen Schwingungsbauch und Schwingungsknoten teil. Die hierdurch hervorgerufene größere Häufigkeit der Zusammenstöße bewirkt ein rasches Wachstum der Teilchen, die schließlich so groß werden, daß sie zu träge sind, um noch den schnellen Schwingungen folgen zu können, sie aggregieren dann nur noch durch Brownsche Bewegung bzw. durch Zusammenstöße mit noch vorhandenen kleineren schwingenden Teilchen. Es soll schließlich noch hervorgehoben werden, daß die Koagulation der Aerosolteilchen im Gasraum stattfindet, die Teilchen also nicht an die Wandungen geschleudert werden.

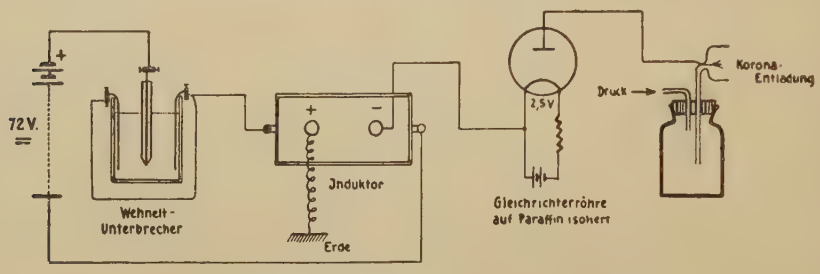


Abb. 13. Herstellung einer hohen Gleichspannung.

Während der Ultraschall bisher nur in sehr kleinen Räumen wirkungsvoll eingesetzt werden kann, gelingt es mit Hilfe eines starken elektrischen Feldes in etwas größerem Rahmen Erfolge zu erzielen. Eine unipolare Aufladung des Aerosols kann auf Grund der dadurch entstehenden abstoßenden Kräfte zur Stabilisierung führen, hingegen entsteht durch bipolare Aufladung mitunter eine vermehrte Koagulation. Will man also die Nebelteilchen zum Zusammenschluß bringen, so muß man versuchen, sie möglichst weitgehend verschiedenartig aufzuladen. Praktisch geht man am besten so vor, daß man recht viele Ionen und Elektronen im Nebelvolumen verteilt bzw. neu entstehen läßt. Außer radioaktiven Substanzen (67) oder Ultraviolettstrahlung verwendet man zu diesem Zweck am besten die Corona-Entladung (68—70), auf deren Eigenart nun kurz eingegangen werden soll.

Läßt man zwischen zwei Elektroden, von denen die eine als Spitze oder feiner Draht ausgebildet ist, eine genügend hohe Spannung einwirken, so entsteht eine sog. stille Entladung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß unterhalb der Überschlagsspannung ein dauernder von geringer Leuchterscheinung begleiteter Stromdurchgang stattfindet. Ist die Spitze hierbei der positive Pol, so ist diese Leuchterscheinung relativ gut wahrnehmbar (wie beim „Elmsfeuer"), ist sie dagegen negativer Pol, so erkennt man nur einzelne glimmende Pünktchen. Wie man festgestellt hat, ist für den Koagulationseffekt nur der zweite Fall (Spitze negativer Pol) von Bedeutung.

Die negative Spitzenwirkung ist so zu erklären, daß an der Spitze ein besonders großes Spannungsgefälle auftritt. Hierdurch werden Elektronen herausgerissen und beschleunigt. Beim Auftreffen auf Luftmoleküle ionisieren sie diese, d. h. schlagen neue Elektronen heraus, so daß positive Gasionen entstehen. Die freigewordenen Elektronen können ihrerseits neue Luftmoleküle ionisieren oder aber durch Anlagerung an neutrale Moleküle negative Ionen bilden. Es ergibt sich also eine lawinenartige Aufladung. Man nennt diesen Vorgang in der Elektrizitätslehre Stoßionisation.

Die Entstehung bzw. Rekombination der positiven Ionen mit den Elektronen zu neutralen Molekülen findet in der unmittelbaren Nähe der negativen Elektrode (Spitze) statt und ruft zusammen mit den Ionisationsvorgängen die oben genannte Leuchterscheinung hervor (Glimmschicht).

Bringt man die Spitzenentladung in ein Aerosol, so laden die negativen Ladungen, welche zur Gegenelektrode bzw. Erde wandern, die Aerosolteilchen unipolar auf. Der größte Teil der positiven Ionen verschwindet dagegen wieder durch Rekombination. Etwaige bereits vorhandene „spontane" Ladungen der Teilchen spielen hierbei keine Rolle, da deren Anzahl um Größenordnungen kleiner ist, als die durch die Corona-Entladung erzielte. Die gleichsinnig geladenen Teilchen, die wahrscheinlich zum großen Teil maximale Ladungen tragen, stoßen einander gegenseitig ab und werden von der Gegenelektrode bzw. den geerdet wirkenden Wänden der Versuchskammer angezogen. Beim Cottrell-Verfahren wird die Hauptsubstanzmenge an der positiven Elektrode abgelagert, eine Erscheinung, die in erster Linie auf die geometrischen Abmessungen des apparativen Aufbaus zurückzuführen ist.

Bei unseren Versuchen in der 10 cbm-Kammer erwies sich das Aerosol ebenfalls als nahezu

unipolar aufgeladen, und wir fanden am Schluß jedes Versuches die Nebelsubstanz an allen Wänden und der Decke der Kammer verteilt. Um zu verhindern, daß eine kleine Menge Gasionen, welche sich der Rekombination entzieht, gegenteilige Wirkung hat, wurde die Sprühelektrode besonders konstruiert.

Für die Entnebelung großer Räume liegen die Dinge wesentlich schwieriger. Es ist nicht möglich, das gesamte Nebelvolumen in den unmittelbaren Wirkungsbereich der Sprühelektrode zu bringen, wie etwa beim Cottrell-Verfahren. Man muß im Gegenteil versuchen, die elektrisch geladenen Primärteilchen zu den Aerosolteilchen zu bringen, sei es durch eigene Bewegung, durch ein bewegtes Trägergas oder dadurch, daß man größere Teilchen (Sand, Silicagel) auflädt und im Aerosolvolumen verteilt. — Der relativ günstige Effekt unserer Laborversuche ist höchstwahrscheinlich auf die als Erde wirkenden Wände der Versuchskammer zurückzuführen.

Im einzelnen wurden die Kammerversuche folgendermaßen durchgeführt: Zur Herstellung einer hohen Gleichspannung mit hinreichender Stromstärke wurde ein Induktor größeren Ausmaßes verwendet. Da Gleichstrom unbedingt erforderlich ist, mußte der Wechselstrom der Sekundär-Induktorspule zunächst gleichgerichtet werden. Wir verwendeten ein Glühventil der Firma AEG und schlossen die Anode der Röhre an einen Pol des Induktors an. Die Heizung der Röhre geschah durch Akkus, welche auf Paraffin isoliert waren (Abb. 13). Mit Hilfe einer geeichten Funkenstrecke konnten wir die Spannung messen und erzielten mit unserer Anordnung bis zu 70000 Volt. Bei der in Abb. 13 wiedergegebenen Versuchsapparatur verläuft die Corona-Entladung in einem 7 mm weiten Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht, welcher in mehreren dünnen Litzendrähten endet. Das Glasrohr erweitert sich vorn auf 25 mm und ragt etwa 10 mm über das Drahtbüschel hinaus, damit möglichst alle sich bildenden positiven Gasionen durch Rekombination mit Elektronen zu neutralen Molekülen zusammentreten sollten, bevor sie mit den Aerosolteilchen in Berührung kommen. Auf diese Weise sollte die Bildung von positiven Teilchen vermieden bzw. eingeschränkt werden und eine möglichst gleichsinnige Aufladung des Aerosols stattfinden.

Die Hochspannungsleitung wurde durch eine Hartporzellanröhre in die Versuchskammer eingeführt. Die Porzellanröhre war in eine Pertinaxplatte eingesetzt, die in der Durchbruchsöffnung der Kammerwand eingelassen war. Zur Ausrichtung der Corona-Entladung war meist 5 cm vor der Sprühelektrode das geerdete Bleigitter einer Akkuplatte angebracht. Selbstverständlich mußte vermieden werden, daß Funkenüberschläge zwischen Sprühelektrode und Bleigitter stattfanden. Eine gewisse Schwierigkeit bot die Isolierung der hohen Spannung, sowohl gegen Erde als auch gegen unerwünschte Corona-Entladungen der Zuleitungen. Die Gleichrichterröhre, sowie die dazu gehörige Heizbatterie wurden mittels dicker Paraffinplatten gegen Erde isoliert. Der Elektrodenkörper wurde von einem Glasstativ gehalten. Aus elektrischen Gründen mußten die Zuleitungen einen Querschnitt von etwa 8 mm haben, es wurden hierzu Messingrohre verwendet.

Die Ausführung der eigentlichen Versuche geschah in folgender Weise. In der 10 cbm-

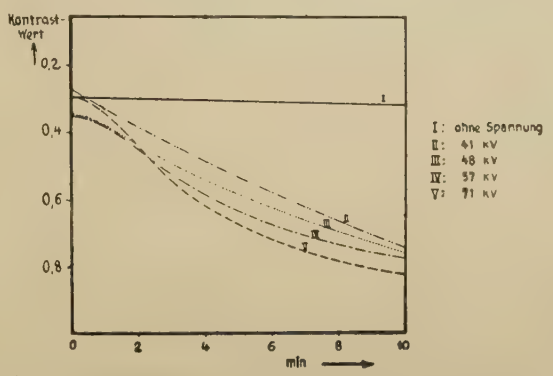


Abb. 14. Abhängigkeit der Kontrastkurve von der Hochspannung.

Versuchskammer wurde bei kontrollierter Feuchtigkeit und Temperatur ein Aerosol ($ZnCl_2$-, SO_3- oder Wachsnebel) erzeugt und durch Rühren gleichmäßig verteilt. Hierbei wurde angestrebt, bei jeder Versuchsreihe einen etwa gleich großen Anfangskontrastwert zu erzielen. Nach 5 Minuten Alterungsdauer wurde die Hochspannung eingeschaltet und die Sprühentladung 5 Minuten einwirken lassen, sodann das Aerosol 10 Minuten auf übliche Weise mittels Pulfrich-Photometer untersucht. Eine gewisse Durchmischung der Aerosolteilchen mit den Gasionen findet während des Sprühens durch den „elektrischen Wind" statt, der durch Mitreißen der Luftmoleküle mit den Elektronen entsteht. Mit fortschreitender Alterungsdauer wird die Sichtverschleierungsmessung immer ungenauer, weil ein Teil des Aerosols an der Spiegelglasscheibe der Kammer niedergeschlagen wird. Es wurde deshalb nach Absaugen des Aerosols zum Schluß des Versuches der restliche Kontrast gemessen und von den am Pulfrich-Photometer zuvor abgelesenen Werten subtrahiert. Am größten war der störende Effekt bei den Wachsnebeln. In Abb. 14 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit verschiedenen Spannungen wiedergegeben.

Interessant war, daß bei diesen Versuchen kein Unterschied zwischen hygroskopischen und

nichthygroskopischen Nebeln festzustellen war und der Niederschlagungseffekt in jedem Falle auftrat.

Während die elektrische Aufladung einmal in dem technischen Cottrell-Verfahren ausgenutzt wird, um Schwebeteilchen niederzuschlagen, sind in der Literatur zum Teil sich widersprechende Angaben zu finden, nach denen die unipolare oder bipolare Ladung zu einer Stabilisierung führt. So weiß man einerseits, daß natürliche Nebel oft bipolar aufgeladen sind (71) und doch erhebliche Stabilität besitzen können, andererseits fanden Whytlaw-Gray und Patterson (loc. cit.), daß in unipolar aufgeladenen Nebeln, entgegen den Erwartungen die Teilchenzahlen sehr rasch abnehmen, und schließlich stellten G. Jander und A. Winkel (38) zwischen unipolaren und neutralen Aerosolen überhaupt keinen Unterschied fest. — In all diesen Aussagen braucht nun noch kein Widerspruch zu liegen. Die Verhältnisse bei der nach Cottrell durchgeführten Corona-Entladung sind ein Sonderfall, da die Aufladung stets neu erfolgt und die Rekombination verschieden geladener Teilchen nicht zur Geltung kommt. In den anderen angeführten Fällen wird das geladene Aerosol sich selbst überlassen und tritt u. a. mit den als Begrenzung dienenden Wänden der Versuchsräume in Wechselwirkung. Je nach den geometrischen Verhältnissen und der Erdung wird dieser letztgenannte Einfluß von Bedeutung sein, so daß Vergleiche nicht ohne weiteres möglich sind. Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß Luftströmungen einen gewissen Einfluß ausüben, wobei noch zwischen laminarer und turbulenter Bewegung zu unterscheiden ist (72).

Auch die von G. Jander und A. Winkel (loc. cit.) gemachte Beobachtung, daß ein unipolar aufgeladenes Aerosol mit der Zeit bipolar wird, läßt sich erklären. Ist beispielsweise anfangs der geladene Anteil der Schwebeteilchen positiv, so werden die durch spontane Luftionisation erzeugten negativen Ladungen schneller von den positiven Teilchen eingefangen als die positiven Ladungen von den neutralen, bis mit der Zeit die Anzahl positiver und negativer Partikel annähernd gleich geworden ist. Die Rekombination der Ionen kann hingegen vernachlässigt werden.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll noch kurz erwähnt werden, wie die elektrische Aufladung von Schwebeteilchen festgestellt bzw. gemessen werden kann. Am besten benutzt man das Ultramikroskop und läßt die Teilchen in einem elektrischen Feld fallen (73). Aus der gemessenen elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit kann das Verhältnis der Ladungen zur Masse bestimmt werden. Bekanntlich beruht auf dieser Bestimmung die von Millikan angegebene Methode zur Ermittlung der Ladung des Elektrons, denn die Ladung e ist dann errechenbar, wenn noch die Masse m nach einer anderen Methode gemessen wird. Hierzu wird wieder das Ultramikroskop verwendet und die Fallgeschwindigkeit in bekannter Weise, diesmal ohne elektrisches Feld, bestimmt.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich fast ausschließlich auf nichthygroskopische Nebel und es wurde diskutiert, welche Möglichkeiten zur Stabilitätsverringerung eines Aerosols bestehen. Es taucht nunmehr die Frage auf, wie weit sich der gegenteilige Effekt, nämlich die Erhöhung der Stabilität erzielen läßt. Hierzu ist auch an dieser Stelle nicht mehr viel zu sagen, denn wir hatten für unsere Betrachtungen besonders stabile Nebel als Beispiele herangezogen, deren zeitliche Veränderung (ohne Anwendung von „entnebelnden" Substanzen) schließlich nur auf die Sedimentation zurückzuführen war, die natürlich nicht beeinflußt werden kann, wenn wir einmal von den durch elektrische Ladung hervorgerufenen Einflüssen, die zuletzt diskutiert wurden, absehen.

Zusammenfassung.

Zur Untersuchung von Aerosolen werden in der Hauptsache drei Prüfmethoden angewandt. Die Einzelteilchen können im Ultramikroskop und Übermikroskop, in besonders gearteten Fällen auch mit dem gewöhnlichen Lichtmikroskop meßbar verfolgt werden, und schließlich dienen andere optische und lichtelektrische Messungen zur Beurteilung eines Aerosols in seiner Gesamtheit.

Die zur Charakterisierung eines Aerosolsystems angestellten Messungen des Kontrastes gehen zurück auf die Bestimmung der Sichtverschleierung, die bei weißen bzw. farblosen Aerosolen am besten photometrisch an einem Schwarz-Weiß-Kontrast festgestellt werden kann. Als Meßgerät verwendet man zweckmäßig das Pulfrich-Photometer. Bei diesem Verfahren wird nur die Streuung des Lichtes, die den Hauptteil der Lichtschwächung ausmacht, berücksichtigt. Will man die reelle Absorption ermitteln, so mißt man am besten lichtelektrisch die Schwächung, die ein Lichtstrahl beim Durchgang durch das Aerosol erleidet, mit einer Sperrschichtzelle.

Die Stabilität eines Aerosols hängt von der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung sowie deren zeitlichen Veränderungen ab, und

es ist deshalb wichtig, alle Faktoren kennenzulernen, die hierauf Einfluß haben. Naturgemäß läuft die Beeinflussung der Stabilität auf die Änderung der Teilchengröße bzw. deren Änderung mit der Zeit hinaus. Sedimentation, Teilchenwachstum, isotherme Destillation, elektrische, magnetische und andere Kräfte sind es, die Veränderungen im Aerosolsystem hervorrufen. Nicht alle diese Faktoren lassen sich beliebig verändern, und meist ist ihre praktische experimentelle Untersuchung sehr erschwert. Es wird deshalb von den verschiedenen Möglichkeiten der Stabilitätsbeeinflussung für nichthygroskopische Substanzen die Anlagerung der Aerosolteilchen an kettenförmige Sedimente besonders eingehend untersucht. Für gewisse organische Nebel gelingt es auch, durch Zusatz von Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und β-Naphthol einen starken Koagulationseffekt nachzuweisen. Durch photographische Aufnahmen mikroskopischer Zeichnungen kann nachgewiesen werden, daß die durch die eben genannten Substanzen niedergeschlagenen Aerosolteilchen von den kettenbildenden Kristallen angezogen und festgehalten werden, und daß nicht die Teilchen selbst, wie man vermuten könnte, als Kristallisationskerne wirken. Den beschriebenen Versuchen und theoretischen Überlegungen nach kommen als Kräfte zwischen den Kettengliedern der aus der Entnebelungssubstanz bestehenden Sedimente wohl nur London-van der Waalssche Kräfte in Frage, und ebenso dürfte die Anziehung zwischen den Ketten und den Teilchen auf die gleichen Kräfte zurückzuführen sein.

Neben dieser „Mitreißmethode" wird noch die Beeinflussung der Koagulation durch Ultraschall und durch Sprühentladung behandelt. Insbesondere das erste, bis zu einem gewissen Grade aber auch das zweite Verfahren scheitern bei großen Nebelvolumina an der Unmöglichkeit, hinreichende Energiedichte im Raum zu erzeugen.

Schrifttum.

1. Wo. Ostwald, „Licht und Farbe in Kolloiden" (Dresden und Leipzig 1924).
2. T. Teorell, Kolloid-Z. **53**, 322 (1930).
3. T. Teorell, Kolloid-Z. **54**, 38, 150 (1931).
4. P. Gruner und Grüttner, Helv. physica Acta **5**, 31, 145, 331 (1932).
5. v. d. Borne, Z. Physik **99**, 73 (1936).
6. L. Mohler, J. opt. Soc. America **26**, 219 (1936).
7. H. Friess, Gasmaske **9**, 137 (1937).
8. M. Wolf, Das Licht **8**, 105, 128 (1938).
9. H. Grisollet, C. r. Acad. Sci. **207**, 1117 (1938).
10. S. Patterson und R. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. **113**, 312 (1926).
11. G. Mie, Ann. Physik **25**, 377 (1908).
12. H. Engelhard und H. Friess, Kolloid-Z. **81**, 129 (1937).
13. E. Knowles-Middleton, „Visibility in meteorology" (Toronto 1935).
14. A. Wiegand und K. Genthe, Physik. Z. **25**, 212 (1924).
15. F. Löhle, Meteorol. Z. **46**, 49 (1929).
16. H. Koschmieder, „Forschgs.-Arb. Staatl. Observ. Danzig", Heft 3 (1930).
17. G. Houghton, Physic. Rev. **38**, 157 (1931).
18. A. Stratton und G. Houghton, Physic. Rev. **38**, 159 (1931).
19. W. Külb, Ann. Physik (5) **11**, 679 (1931).
20. D. Watson und L. Kibler, J. physic. Chem. **35**, 1074 (1931).
21. W. Pollak und W. Gerlich, Gerlands Beitr. Geophysik **35**, 55; **37**, 271 (1932); **40**, 244 (1933).
22. Smith, Trans. opt. Soc. Amer. **33**, 150 (1931/32).
23. K. Kähler, Naturwiss. **23**, 253 (1935).
24. S. Sebastian, Gerlands Beitr. Geophysik **45**, 35; **46**, 152 (1935).
25. R. Paranjpe und N. Bhasvat, J. Univ. Bombay **4**, 28 (1935).
26. F. Löhle, Z. Techn. Physik **16**, 73 (1935); Meteorol. Z. **55**, 54 (1938).
27. M. Kinoshita, T. Nakajima und K. Nehiyama, Sci. Jap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 1681 (1938).
28. L. Foitzik, Wiss. Abh. Reichsamt f. Wetterdienst, Bd. IV (Berlin 1938).
29. H. Friess und I. West, „Chemical Warfare" (New York 1921).
30. C. Ficai, Rivista d'artiglieria e genio. Nov. 1938.
31. E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. London A **83**, 357 (1910).
32. A. Winkel und G. Jander, „Schwebstoffe in Gasen" (Stuttgart 1934).
33. M. v. Smoluchowski, Z. phys. Chem. **92**, 129 (1918).
34. H. Müller, Kolloid-Beih. **27**, 223 (1928).
35. G. Wiegner und C. E. Marshall, Z. phys. Chem. A, **140**, 1 (1929).
36. W. Thomson, Phil. Mag. (4), **42**, 448 (1871).
37. R. Whytlaw-Gray and H. S. Patterson, „Smoke" (London 1932).
38. G. Jander und A. Winkel, Kolloid-Z. **63**, 5 (1933).
39. M. Volmer, „Kinetik der Phasenbildung" (Dresden u. Leipzig 1935).
40. A. Winkel und G. Jander, Kolloid-Z. **65**, 290 (1933).
41. W. E. Gibbs, „Clouds and Smokes" (London 1924).
42. D. Beischer, Naturwiss. **25**, 420, 825 (1937).
43. D. Beischer, Z. Elektrochem. **45**, 310 (1939).
44. D. Beischer und F. Krause, Angew. Chemie **51**, 331 (1938).
45. D. Beischer und A. Winkel, Z. phys. Chem. A, **176**, 1 (1936).
46. J. Harms und G. Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).
47. P. Nagel, G. Jander und G. Scholz, Kolloid-Z. **107**, 201 (1944).
48. D. Beischer, Z. Elektrochem. **45**, 310 (1939).
49. G. Jander und E. Wygasch, Kolloid-Z. **85**, 1 (1938).
50. H. Nitka, Beiheft **42** (1941) zu den Zeitschriften des VDCh.
51. D. Beischer, Z. VDI, Beih. Verfahrenstechnik **1937**, Nr. 3, 90.
52. D. Beischer, Kolloid-Z. **89**, 214 (1939).
53. D. Beischer, Angew. Chem. **52**, 514 (1939).
54. F. London, Z. phys. Chemie B, **11**, 222 (1930).
55. F. London, Trans. Faraday Soc. London **33**, 8 (1936).
56. A. Eucken, „Grundriß der physikalischen Chemie" (Leipzig 1942.)

57. G. Briegleb, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur" (Stuttgart 1937).
58. H. C. Hamaker, Physica **4**, 1058 (1937).
59. H. C. Hamaker, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 61 (1938).
60. H. Dunken, Z. phys. Chemie A, **193**, 40 (1943).
61. L. Bergmann, „Der Ultraschall" (Berlin 1942).
62. E. Hiedemann, „Ultraschallforschung" (Berlin 1939).
63. O. Brandt und E. Hiedemann, Kolloid-Z. **75**, 129 (1936).
64. O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Kolloid-Z. **77**, 103 (1936).
65. J. Hartmann, Physic. Rev. **20**, 719 (1922).
66. J. Hartmann, Philos. Mag. **11**, 926 (1931).
67. P. Lissowski, Acta physicochimica URSS, **13**, 157 (1940).
68. N. Fuchs, Z. Physik **89**, 736 (1934).
69. A. Winkel, Z. VDI, Beih. Verfahrenstechnik **1941**, Nr. 2, 25.
70. N. Fuchs und H. Petrjanow, Acta physicochimica URSS, **3**, 827 (1935).
71. A. Wiegand, Phys. Z. **27**, 803 (1926).
72. W. Frankenberger, Phys. Z. **31**, 835 (1930).
73. A. Winkel, Angew. Chemie **49**, 408 (1936).

Aus der Biochemischen Abteilung im Laboratorium für angewandte Chemie der Technischen Hochschule und der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München

Vergleichende Untersuchungen einiger kolloider Eigenschaften von natürlichen Huminsäuren und synthetischen Melanoidinen

Von C. Enders (München), M. Tschapek (Buenos Aires) und R. Glawe (Hamburg)

(Eingegangen am 15. Juni 1945.)

Den organischen Bestandteilen des Bodens und damit insbesondere den Huminsäuren wird seit langem wegen ihrer Bedeutung für die Bodenfruchtbarkeit von seiten der Bodenkunde größtes Interesse entgegengebracht. Trotz der überaus großen Zahl der Arbeiten über Huminsäuren, sind eine Reihe von Problemen auf diesem Gebiet noch keineswegs als geklärt anzusprechen. Das gilt vor allem von den bisherigen Vorstellungen über die Entstehung der Huminsäuren. So konnte Waksman (1), obwohl er in seiner Monographie etwa 2000 Arbeiten zitiert, kein widerspruchsfreies und eindeutiges Bild von den Vorgängen geben, die zur Bildung dieser Stoffe führen.

Da die chemische Zusammensetzung der Huminsäuren nur in geringem Maße auf die Frage nach ihrer Entstehung Antwort zu geben vermag, muß versucht werden auf dem Wege über die Synthese Stoffe aufzufinden, die unter möglichst physiologischen Bedingungen schwarzbraune Substanzen zu bilden vermögen, die als Huminsäuren identifiziert werden können. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Theorie von Maillard (2), in der bereits die Identität der natürlichen Huminsäuren mit Melanoidinen, die bei der Reaktion von Zuckern und Aminosäuren als braune kolloidale Stoffe entstehen und als Farbstoffe eine Rolle bei einer Reihe von technischen Prozessen, wie Brauerei, Bäckerei und Zuckerindustrie spielen, vermutet wurde. Untersuchungen von Enders (3) konnten eine weitgehende Übereinstimmung der Eigenschaften dieser Melanoidine mit natürlichen Huminsäuren feststellen. Durch die Auffindung der Zucker-Triose-Gleichgewichte konnte derselbe weiterhin einen Weg aufzeigen, durch den ein Übergang von Zuckern zu Melanoidinen und Huminsäuren in Gegenwart von Aminosäuren unter physiologischen Bedingungen verständlich wird. Dabei wird der Zucker zu Triose X gespalten, welche sich zu Methylglyoxal stabilisiert. Diese reagiert sodann mit der Aminosäure zu Melanoidin, das zuerst in niedermolekularen Stufen auftritt, welche sich im weiteren Verlauf der Reaktion zu kolloiden Teilchen kondensieren.

Im folgenden soll zunächst die Herstellung eines Standard-Melanoidins nach Enders beschrieben werden, welches als Ausgangssubstanz für die folgenden Untersuchungen diente:

100 g Glykokoll und 400 g Glukose werden in 600 ccm Wasser gelöst und im Sandbad unter Rückfluß 10 Stunden gekocht. Bereits nach kurzem Erwärmen tritt Gelbfärbung ein. Nach 10 Stunden ist eine hochviskose braune Flüssigkeit entstanden, die nach dem Abkühlen ein Gel bildet. Dieses Gel wird zuerst mit Äthylalkohol und anschließend mit Äther verrieben, wobei das Melanoidin in einen körnigen Zustand übergeht. Es wird auf einem Büchner-Trichter abgesaugt und bei 50° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Es sei kurz auf die wichtigsten Eigenschaften des Melanoidins hingewiesen. Bei einer Zusammensetzung von 54,75% C, 5,17% H, 5,04% N (35,06% O) und einem Molekulargewicht in Wasser von 1473—1484 ergibt sich als Bruttoformel $C_{67}H_{76}O_{32}N_5$. Das Molekül enthält 8 alkoholische Hydroxyl-Gruppen, 2 Carbonyl-Gruppen, 3 phenolische Hydroxyl-Gruppen und 5 Carboxyl-Gruppen. Danach kann das Melanoidin-Molekül in folgender Weise formuliert werden:

$$C_{55}H_{50}O_9N_5(OH)_8(CO)_2(OH)_2(COOH)_5 .$$

Wie bei den Huminsäuren ändert sich bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser die Farbe und der Kohlenstoffgehalt. Auch die Löslichkeit der inkohlten Produkte, die bei hohen Temperaturen bereits

ein kohleartiges Aussehen haben und auch einen entsprechend hohen Kohlenstoffgehalt besitzen, nimmt ab. Bei 50° getrocknetes Melanoidin ist zu etwa 60% in Natronlauge löslich. Es kann aus der Lösung durch Elektrolyten nicht völlig geflockt werden.

Eine Reihe der erwähnten Eigenschaften sind denen der Huminsäuren ähnlich, jedoch gibt es dabei einige Ausnahmen. Enders (3) gibt z. B. für folgende Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung an: Äquivalentgewicht, Molekulargewicht, Elementarzusammensetzung, Verhältnis der funktionellen Gruppen. Die mangelnde Fällbarkeit der in Natronlauge gelösten Melanoidine durch Elektrolyten unterscheidet dieselben von den natürlichen Huminsäuren.

Es war von Interesse, weitere kolloidchemische Eigenschaften der Melanoidine zu untersuchen und sie mit den entsprechenden Eigenschaften der natürlichen Huminsäuren zu vergleichen. Für diese Untersuchungen wurden folgende Huminsäuren verschiedener Herkunft, sowie eine Inkohlungsreihe des Standard-Melanoidins benutzt:

1. Huminsäure Merck,
2. Huminsäure aus Abwässern der Grube Cäsar, Westeregeln.
3. Huminsäure aus Torf,
4. Melanoidin Nr. 0, getrocknet bei 50°,
5. Melanoidin Nr. 1, 6 Std. erhitzt auf 100°,
6. Melanoidin Nr. 2, 6 Std. erhitzt auf 150°,
7. Melanoidin Nr. 3, 6 Std. erhitzt auf 180°,
8. Melanoidin Nr. 4, 6 Std. erhitzt auf 220°,
9. Melanoidin Nr. 5, 6 Std. erhitzt auf 300°.

Vor der Untersuchung wurden alle Präparate bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Sol- und Gelumwandlungen.

Wir unterscheiden nach den Löslichkeitseigenschaften zwischen reversiblen und irreversiblen Kolloiden. Zu den ersteren gehören vor allem organische Substanzen, bei denen der kolloide Zustand durch eine Hydrathülle stabilisiert ist (z. B. Agar-Agar, Stärke, Eiweiß-Stoffe). Irreversible Kolloide sind in der Hauptsache anorganische Stoffe, die eine Ionen-Doppelschicht besitzen [z. B. als Sole: $Fe(OH)_3$, SiO_2].

Der Niederschlag (Gel oder Koagel) aus dem Sol eines reversiblen Kolloides geht in Gegenwart von Wasser wieder in Lösung, d. h. bildet ein Sol. Dieser Übergang des Gels in ein Sol ist eine exotherme Reaktion. Es muß also die für die Dispergierung notwendige Energie wesentlich kleiner sein als die Hydratationsenergie. Wenn $Q_{hyd.}$ die Hydratationsenergie, $Q_{disp.}$ die für die Dispergierung nötige Energie bedeutet, so ergibt sich die Beziehung

$$Q_{hydr.} \gg Q_{disp.}$$

Im Gegensatz dazu geht bei den irreversiblen Kolloiden in Gegenwart von Wasser ein einmal ausgefallener Niederschlag nicht wieder in Lösung, es wird also kein Sol gebildet. Wahrscheinlich sind dabei die Kolloidteilchen derart stark miteinander verbunden, daß das sie benetzende Wasser sie nicht mehr zu trennen vermag.

Zwischen diesen beiden Gruppen sind „Übergangskolloide" bekannt. Das Verhalten dieser Kolloide ist von dem Zustand ihrer Ionen-Doppelschicht abhängig. Besteht die äußere Schicht derselben aus einwertigen basischen Kationen, so entspricht das Verhalten dem eines reversiblen, besteht jedoch die äußere Schicht aus mehrwertigen Kationen, sowie Wasserstoff-Ionen, so entspricht das Verhalten dem eines irreversiblen Kolloides. So sind die Huminsäuren, die solche „Übergangskolloide" darstellen, in Wasser fast völlig unlöslich, d. h. sie bilden kein Sol, während die Natriumhumate völlig in diesen Zustand überführbar sind. Dasselbe Verhalten zeigt der Montmorillonit. Natrium-Montmorillonit bildet eine stabile Suspension, während Calzium- und Wasserstoff-Montmorillonit diese Fähigkeit nicht besitzen. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige der Fettsäuren, bei denen die Salze mit einwertigen Kationen ebenfalls besser löslich sind als die Säuren.

Die Untersuchungen der Sol-Gel-Umwandlungen wurden in folgender Weise durchgeführt:

1 g des zu untersuchenden Stoffes wurde mit 100 ccm Wasser und der der Austauschkapazität entsprechenden Menge Natronlauge versetzt. Dabei geht folgende Reaktion vor sich:

$$RCOOH + NaOH = RCOONa + H_2O.$$

Nach 24stündiger Behandlung mit Natronlauge wurde die Solbildung qualitativ bestimmt. Sodann wurde das Wasser verdunstet. Zu dem entstandenen Niederschlag wurden erneut 100 ccm Wasser hinzugefügt, und nach 24 Stunden wieder die Solbildung bestimmt. Weiterhin wurde durch Zugabe der etwa äquivalenten Menge Salzsäure die Huminsäure entsprechend der Reaktion

$$RCOONa + HCl = RCOOH + NaCl$$

hergestellt und die Veränderung des Solzustandes beobachtet. Endlich wurde noch einmal das Wasser verdunstet und nach der Zugabe von neuen 100 ccm Wasser die Solbildung bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Die Präparate der Melanoidin-Inkohlungsreihe unterscheiden sich von den natürlichen Huminsäuren in bezug auf ihre Fähigkeit von dem Sol- in den Gelzustand und umgekehrt überzugehen. Das Natrium-Melanoidin ist zwar kein völlig irreversibles Kolloid, jedoch zeigt es

Tabelle I.

Natriumhumat*) aus	Vor dem Trocknen		Nach dem Trocknen		Huminsäure**)	Vor dem Trocknen		Nach dem Trocknen	
	Sol	Gel	Sol	Gel		Sol	Gel ***)	Sol	Gel Xerogel
Huminsäure Merck	+++	—	+++	—		—	+++	—	(+++)
Huminsäure der Grube Cäsar	+++	—	+++	—		—	+++	—	(+++)
Huminsäure aus Torf	+++	—	+++	—		—	+++	—	(+++)
Melanoidin Nr. 0	++	+	+	++		+	++	+	++
Melanoidin Nr. 1	+	++	+	++		+	++	+	++
Melanoidin Nr. 2	+	++	+	++		—	++	+	++

*) Huminsäure + NaOH — Natriumhumat + H_2O.
**) Nach der Reaktion mit HCl.
***) Nach der Konzentration durch Verdunsten.
In der Tabelle bedeuten: +++ völlige Umwandlung,
++ mehr als 50%ige Umwandlung,
+ weniger als 50%ige Umwandlung.

diese Eigenschaft in weit stärkerem Maße als das völlig reversible Natriumhumat. Dieses Verhalten ist von der Ionen-Doppel-Schicht und damit von der Austauschkapazität abhängig. Aus der weiter unten mitgeteilten Tatsache, daß die Melanoidine eine geringere Austauschkapazität besitzen, als die natürlichen Huminsäuren, geht hervor, daß bei ihnen die Ionen-Doppelschicht, die für die Sol-Gel-Umwandlung von Bedeutung ist, keine so große Rolle spielt, wie bei den Huminsäuren und den Montmorilloniten.

Alle Natrium-Humate sind also völlig reversible Kolloide. Sie gehen nach dem Trocknen in Gegenwart von Wasser wieder in den Gelzustand über. Im Gegensatz dazu gehen die Gele der Huminsäuren nach dem Entfernen des Wassers in irreversible Xerogele über.

Während die Huminsäuren sich bei den beschriebenen Untersuchungen wie ein einheitlicher Stoff verhalten, deuten die Ergebnisse für die Melanoidine darauf hin, daß es sich bei diesen Stoffen um Gemische aus verschiedenen Kondensationsstufen handelt. Die bereits früher von Enders geäußerte Vorstellung, daß bei ihnen ein fast kontinuierlicher Übergang von molekulardispersen bis zu grobdispersen Stufen vorliegt, im Gegensatz zu den natürlichen Huminsäuren, bei denen die molekulardispersen Stufen bereits in den natürlichen Lagerstätten ausgewaschen wurden, und die grobdispersen bei der Herstellung der Huminsäure-Präparate zurückblieben, wird also durch vorliegende Untersuchungen bestätigt.

Hydrophilität.

Die Eigenschaften und Größe der Oberflächen von kolloidalen Pulvern (Xerogelen), wozu auch die getrockneten Huminsäuren gehören, lassen sich nur unter bedeutenden Schwierigkeiten untersuchen. Wie bereits bekannt ist, kann zur Charakterisierung der Molekulareigenschaften von glatten Oberflächen der Benetzungswinkel gemessen werden. Solche Messungen sind jedoch für pulverförmige Stoffe unmöglich.

Rehbinder (4) hat deshalb vorgeschlagen, zur Beschreibung der Oberflächeneigenschaften das Verhältnis der Benetzungswärme mit Wasser und der Benetzungswärme mit Benzol oder Benzin heranzuziehen.

$$q = \frac{Q_W}{Q_B}$$

wobei q die Hydrophilität des Pulvers, Q_W die Benetzungswärme mit Wasser und Q_B die Benetzungswärme mit Benzol bedeuten. Messungen der Benetzungswinkel glatter Oberflächen haben gezeigt, daß man zwischen hydrophilen und hydrophoben Oberflächen unterscheiden kann. Als Parallele dazu hat Rehbinder die Begriffe hydrophiles und hydrophobes Pulver eingeführt.

Die meisten organischen Kolloide zählen zu den hydrophilen Pulvern; die anorganischen Pulver sind wenig hydrophil, während Aktivkohle und Metallpulver hydrophob sind.

Die Untersuchung der Hydrophilität der Huminsäuren und der Melanoidine wurde bei gewöhnlicher Temperatur kolorimetrisch durchgeführt. Als Kalorimeter diente ein Dewargefäß mit eingesetzten Reagensgläsern. Die Temperaturerhöhungen wurden mit dem Beckmann-Thermometer gemessen. Der Meßfehler betrug etwa 0,5 cal. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind zusammen mit den Messungen für einige andere Kolloide aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Adsorptionseigenschaften der Melanoidine in bezug auf niedrigmolekulare Stoffe wie Wasser und Benzol denjenigen der Huminsäuren sehr ähnlich sind. Der geringe bestehende Unterschied dürfte auf einer etwa zwei- bis dreimal kleineren Oberfläche der Melanoidine beruhen. Die Tat-

Tabelle II.

Präparat	Benetzungswärme mit Wasser Q_W	Benetzungswärme mit Benzol Q_B	Hydrophilität $q = \frac{Q_W}{Q_B}$
Aktivkohle [1]	6,44	17,92	0,36
$SiO_2 \cdot nH_2O$ [1],[2]	5,49	2,70	2,0
	(13,0)	(6,70)	(1,9)
$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ [1]	9,05	2,87	3,1
Ton (ohne Humus) [2]	9,95	4,80	2,1
Schwarzerde [3]	6,56	1,22	5,4
Torf [1],[3]	25,0	~ 1,0	~ 25
Stärke [1],[3]	23,0	~ 1,0	~ 23
Agar-Agar [3]	34,94	~ 1,0	~ 35
Huminsäure aus Torf [2]	30,87	~ 0,5	< 31
Huminsäure Merck	23,3	~ 0,9	< 24
Huminsäure aus Torf	23,7	~ 0,9	< 24
Huminsäure Grube Cäsar	19,8	~ 0,8	< 20
Melanoidin, getrock. bei 50°	9,8	~ 0,6	< 16
Melanoidin, 6 Std. inkohlt bei 100°	12,4	~ 0,7	< 18
Melanoidin, 6 Std. inkohlt bei 150°	15,4	~ 0,8	< 19
Melanoidin, 6 Std. inkohlt bei 180°	11,5	~ 0,6	< 19
Melanoidin, 6 Std. inkohlt bei 220°	11,6	~ 1,0	< 12
Melanoidin, 6 Std. inkohlt bei 300°	16,5	8,4	2,0

sache, daß das letzte Glied der Inkohlungsreihe — ein auf 300° erhitztes Melanoidin — nur sehr wenig hydrophil ist, ist darauf zurückzuführen, daß bei zunehmender Inkohlung die Oberfläche kohlenstoffreicher wird und sich den Eigenschaften echter Kohlen annähert.

Wenn aus den Messungen auf den Dispersitätsgrad geschlossen wird, so ergibt sich, daß die Melanoidine eher zu den Suspensionen als zu den Kolloiden zu rechnen sind. Dieser Unterschied gegenüber den Huminsäuren könnte auf folgenden zwei Faktoren beruhen:

1. Infolge der fortgesetzten Kondensation entstehen große Teilchen.

2. Durch die in dem System noch vorhandenen molekulardispersen Teilchen tritt eine Verstopfung der Poren ein, die eine Benetzung verhindert.

Da jedoch die Melanoidine als polydisperse Systeme vorzuliegen scheinen, wie oben gezeigt werden konnte, sind zur endgültigen Klärung dieser Verhältnisse noch weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet nötig.

Austauschkapazität.

Unter den Stoffen, die Austauschereigenschaften besitzen, nimmt die Huminsäure eine besondere Stellung ein, wie die folgende Zusammenstellung der Austauschkapazität einiger Kolloide zeigt:

Huminsäure	2 m Val/g
Verschiedene Permutite	2—3 m Val/g
Montmorillonit	1 m Val/g
Verschiedene Tone	0,1—1 m Val/g
Kaolinit	0,1 m Val/g

Die Huminsäure besitzt unter den natürlichen Stoffen die größte Austauschkapazität. Sie hat, wie die meisten dieser Stoffe, eine negative Ladung. Die Austauschreaktion von Wasserstoff-Ion gegen Metall-Ion, bei der das entsprechende Humat entsteht, läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$\text{Huminsäure}\left\langle\begin{matrix}H^+\\H^+\\H^+\end{matrix}\right. + M^+A^- \rightarrow \text{Humat}\left\langle\begin{matrix}M^+\\M^+\\M^+\end{matrix}\right. + H^+A^-$$

Zum Vergleich der Eigenschaften natürlicher und synthetischer Huminsäuren ist die Kenntnis der Austauschkapazität der Melanoidine von größtem Interesse. Für die Untersuchungen an solchen Stoffen ist die Barium-Methode am geeignetsten. Dabei werden 1 g des zu untersuchenden Stoffes auf dem Trichter mit Bariumchlorid-Lösung bis zur völligen Wasserstoff-Ionen-Freiheit gesättigt. Dann wird die Substanz in derselben Weise mit Wasser bis zur Chlor-Ionen-Freiheit gewaschen. Das dabei entstandene reine Bariumhumat wird mit 0,05 n Salzsäure solange behandelt, bis die ablaufende Flüssigkeit frei von Barium-Ionen ist. In den vereinigten Filtraten wird das Barium gravimetrisch bestimmt.

Konduktiometrische oder potentiometrische Titration ist zur Messung der Umtauschkapazität nicht so geeignet, weil sich das p_H nach jeweiligem Laugezusatz sehr langsam einstellt und außerdem die sauren Gruppen von molekulardispers gelösten Bestandteilen der Melanoidine die eigentliche und für praktische Zwecke allein wichtige Umtausch-Reaktion überlagern. Auch wird nur bei der Barium-Methode der Wasserstoff bei mittlerem p_H völlig aus der Huminsäure entfernt. Die Resultate der Messungen sind aus der Tabelle zu entnehmen.

Im Gegensatz zu den Huminsäuren besitzen die Melanoidine nur eine verhältnismäßig geringe Austauschkapazität, wobei ein deutlicher Einfluß der Inkohlungstemperatur zu bemerken ist. Es muß angenommen werden, daß bei diesem Prozeß die Gruppen verschwinden, die für die Austauschereigenschaften verantwortlich sind. Als solche sind in erster Linie die Karboxylgruppen anzusprechen. Die Rolle anderer Gruppen des Huminsäure-Moleküls für die Austauschereigenschaften ist zur Zeit noch nicht völlig geklärt. Da jedoch die Karbonylgruppen dabei

[1] M. Tschapek, Pedology N 3, 372 (1938).
[2] M. Tschapek, N. Sakun, Kolloid-Z. 107, 41 (1944).
[3] M. Tschapek und Mitarb., Coll. J. 1, 399 (1935).

Tabelle III.

Präparat	Austauschkapazität in m Val/g
Huminsäure aus Torf	2,00
Melanoidin getrocknet bei 50° .	0,78
Melanoidin erhitzt bei 100° . .	0,62
Melanoidin erhitzt bei 150° . .	0,48
Melanoidin erhitzt bei 180° . .	0,40
Melanoidin erhitzt bei 220° . .	0,32
Melanoidin erhitzt bei 300° . .	0,26

keine Rolle spielen dürften, kann das Verschwinden der Karboxylgruppen bei der Inkohlung und damit die Verringerung der Austauschkapazität vielleicht folgendermaßen verstanden werden:

$$2\,RCOOH \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:O + H_2O + CO_2$$

Die Melanoidine haben zwar nach Enders die gleiche Azidität wie die Huminsäuren, jedoch wie gezeigt werden konnte, eine geringere Austauschkapazität. Das kann dadurch erklärt werden, daß dieselben molekulardisperse Säuren enthalten. die leicht ausgewaschen werden können, was bei der Barium-Methode geschieht. Ein Vergleich der Azidität natürlicher Huminsäuren und der von Melanoidinen ist also an sich nur dann berechtigt, wenn letztere vorher dekantiert oder dialysiert wurden. Versuche, die Azidität von Huminsäuren und Melanoidinen nach Dialyse unter gleichen Bedingungen zu bestimmen, konnten noch nicht durchgeführt werden.

Auch wenn sich bei solchen Messungen, wie vermutet wird, wesentliche Unterschiede im Verhalten zwischen Huminsäuren und den Melanoidinen ergeben sollten, so können dieselben nicht als Argumente gegen die Anschauung gewertet werden, daß die Bildung der natürlichen Huminsäure auf demselben oder doch einem sehr ähnlichen Wege wie die der Melanoidine vonstatten geht. Es ist zu bedenken, daß bei solchen Untersuchungen die Vorbehandlung der Kolloide eine wesentliche Rolle spielt, und es ist keineswegs zu erwarten, daß ein Präparat, das wie das Standard-Melanoidin durch Dehydratisieren aus einem Gel gewonnen wurde, identisch ist mit einem Präparat, das wie die aus Torf gewonnenen Huminsäuren durch Extraktion mit Laugen aus einem bereits weitgehend ausgewaschenen Konglomerat pflanzlicher Substanzen verschiedener Zersetzungsgrade hergestellt wurde.

Zusammenfassung.

1. Bei vergleichenden Untersuchungen kolloider Eigenschaften von Huminsäuren und Melanoidinen konnten sowohl weitgehende Ähnlichkeiten, als auch gewisse Unterschiede festgestellt werden.

2. Die Melanoidine sind nur zum Teil in Natronlauge löslich und die entstehenden Natrium-Melanoidine nur teilweise reversibel. Der Unterschied gegenüber den Huminsäuren aus Torf erklärt sich daraus, daß diese Präparate durch Extraktion mit Laugen gewonnen wurden und daher in bezug auf ihre Teilchengröße einheitlicher sind als die Melanoidine, die polydisperse Systeme darstellen.

3. In bezug auf die Hydrophilität sind die Melanoidine den Huminsäuren ähnlich. Durch Inkohlung bei 300° wird die Hydrophilität infolge Anreicherung der Oberfläche an Kohlenstoff geringer.

4. Die Melanoidine besitzen eine geringere Austauschkapazität als die Huminsäuren. Durch Inkohlung werden die für diese Eigenschaft verantwortlichen Gruppen abgebaut, was zu einer Verringerung der Austauschkapazität führt.

5. Die Melanoidine besitzen bei geringerer Austauschkapazität die gleiche Azidität wie die Huminsäuren. Dieser Unterschied wird auf das Vorhandensein molekulardisperser Säuren, die durch Auswaschen entfernt werden können, zurückgeführt.

6. Es wird angenommen, daß die Melanoidine grobdispersen Charakter haben und daß ihre Poren verstopft und damit unzugänglich sind.

Schrifttum.

1. S. Waksman, Humus (London 1938).
2. L. Maillard, C. r. Acad. Sci. **154**, 66; **155**, 1554 (1912); **156**, 1159 (1913).
3. C. Enders, Kolloid-Z. **85**, 74 (1938); Brennst. Chem. **19**, 360, 402, 439 (1938); Die Chemie **56**, 281 (1942).
4. P. Rehbinder, L. Krojuschkina: Z. physik. Chem. **142**, 282 (1929); Z. angew. Phys. **6**, 123 (1929) russ.
5. H. Pallmann, Kolloid-Z. **101**, 72 (1942).

Bücherbesprechungen

Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Von H. J. Emeléus und J. S. Anderson-London. Übersetzt von K. Karbe. 519 S. m. 55 Abb. (Berlin 1940, Verlag Julius Springer.) Geb. DM 24.—.

Es kann als sehr anerkennendes Werturteil auch für unseren Kreis gebucht werden, daß ein mit den Scheuklappen der Kolloidchemie so stark Behafteter wie ich eine Woche lang durch das Studium dieses Buches gefesselt wurde. Dabei lockte mich diesmal weniger die ausgezeichnete Darstellung der zum Teil kolloiden Eigenschaften der Kieselsäure, anderer Siliziumverbindungen und der Polysäuren des V, Mo usw. Mein Wunsch war, weitere Aufklärungen zu erhalten über die Mechanismen der Bildung von Molekülen und Riesenmolekülen aus gleichen Bausteinen, also über Assoziationen und Poly-

merisationen, aber auch über die Anziehungskräfte, welche bei der Anlagerung an Oberflächen, die man weitherzig als Adsorptionen zusammenfaßt, zu unterscheiden sind. Tatsächlich bringen die Abschnitte über die Valenz und Ähnliches vorzügliche Auskünfte hierüber. Aber dann muß man sich bei der Besprechung der Beziehungen des Wasserstoffs zu den Metallen belehren lassen, daß auch hier die Abgrenzungen zuweilen sehr unscharf sind. Denn es heißt dort: „Man neigt zu der Annahme, daß der Wasserstoff sich an die einzelnen Metalle mit einem verschiedenen Festigkeitsgrad anlagern kann, wobei eine fortlaufende Reihe von Produkten gebildet wird, beginnend mit den definierten Verbindungen der Alkalimetalle über die Hydride der seltenen Erden und andere „fest gebundene" Einlagerungsverbindungen zu weniger fest gebundenen Stoffen derselben Art und schließlich bis zu den Oberflächen- und Adsorptionsverbindungen." — Sehr schroffe Unterschiede in Struktur und Verhalten finden sich auch bei den Karbiden. Dem Kolloidchemiker drängt sich ein Vergleich mit den Emulsionen vom OW- und WO-Typ auf. Und auch hier finden sich Übergänge bei den Karbiden der Eisengruppe.

Ein einziges Fragezeichen glaubte ich beim Ultramarin-Kapitel machen zu müssen. Gegen die Deutung der blauen und anderen Färbungen durch kolloiden Schwefel wird da eingewandt, im Gitter fände sich kein Raum für so große Teilchen. Dabei waren aber die noch viel größeren Pyritflitter im natürlichen Lapislazuli erwähnt worden. Goldkriställchen kommen in Quarzen vor, Sandkörner in Baryten.

Liesegang † (Bad Homburg).

Abridged scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. Vol. 25, 26, 27. 443, 292 u. 314 Seiten. (Eastman Kodak Co. Rochester, New York, 1943, 1944 und 1945.) Je Dollar 15.—.

Von den mehr als 250 Abhandlungen berichtet der Referatenteil über einige kolloidchemisch besonders interessante aus der photographischen Technik. 27 213 wird wieder zwischen Granularity und Graininess unterschieden und für letztere die Definition von L. A. Jones (1920) angenommen: „Was in der photographischen Schicht bei der einfachen Besichtigung der Ungleichmäßigkeit erscheint." Für später sei hier aber eine noch schärfere Trennung der Begriffe wünschenswert.

Vieles liegt von der photographischen Technik etwas abseits. 27 174 geben D. R. Morey und J. W. Tamblyn zwei optische Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts von Hochpolymeren an. R. H. Wagner 26 206 findet die Reproduzierbarkeit des osmotischen Drucks von Hochpolymeren in nichtwässrigen Lösungen zwei- bis dreimal besser als in wässriger Lösung. In ersteren fällt die Molekulargewichtsbestimmung bis auf 10 Prozent genau aus. M. L. Huggins 27 196 bringt eine Thermodynamik hochpolymerer Lösungen, die sich auch auf polydisperse Lösungen und solche in gemischten Lösemitteln anwenden läßt. Huggins 27 37 vergleicht die Zickzackform von Linearpolymeren mit den Spiralformen, nachdem er 25 158 allgemeinere Betrachtungen über die Struktur der Faserproteine angestellt und 25 118 auch die Probleme der Sole und des Kautschuks berührt hatte. Die elektrische Anisotropie der Xerogele finden S. E. Sheppard und P. T. Newsome 26, 191 u. 276 beschränkt auf hydrophile oder hydroxylierte Stoffe, welche außerdem eine Axis oder physikalische (strukturelle) Anisotropie haben.

Die kleine Auswahl deutet an, wieviel Wissenschaftliches von diesem großen industriellen Unternehmen wieder geleistet worden ist.

Liesegang † (Bad Homburg).

Das Diabetes-Problem. Die rhythmischen Stoffwechselvorgänge. Von J. Möllerström-Stockholm. 476 S. u. 111 Abb. (Leipzig 1943. Georg Thieme.)

Das Fehlen kolloidchemischer Deutungsversuche für Probleme der Zuckerkrankheit ist kein Hindernis, auf dieses sehr inhaltsreiche Buch hier hinzuweisen. Durch einige Wegweiser wird es möglich, viel Kolloidchemisches zwischen den Zeilen zu finden. Im Vordergrund steht natürlich der Kohlehydratstoffwechsel. Hier ist ein Pendeln zwischen Kleinmolekularen und jenen Teilchen kolloider Größe, die im Glykogen, der tierischen Stärke, vorliegen. Auf der anderen Seite stehen der Blutzucker (Traubenzucker) und seine nichtoxydativen Zerfallsprodukte bis zur Milchsäure, die im Organismus wieder zum Glykogen aufgebaut werden können. Der nicht reversible oxydative Zerfall bis zu CO_2 und und H_2O_2 könnte bei der kolloidchemischen Betrachtung übergangen werden, wenn nicht ein teilweiser endgültiger oxydativer Abbau des Zuckers notwendig wäre, um die zur Synthese von Glykogen aus Glykose oder Milchsäure verlangte Energie zu liefern.

Immer wieder wird darauf hingewiesen, daß zu den biologischen Abbauten des Zuckers eine Anlagerung von Phosphorsäure notwendig sei. Kolloidchemisch könnte es zuerst überraschen, daß solche Phosphorylisierung auch als Vorstufe für die Polymerisation zum Glykogen, also dem Gegenteil, verlangt wird. Der Hinweis auf die Ostwald-Reifung könnte jedoch hier eine Brücke bauen: NaCl schafft eine intermediäre echte Lösung der ursprünglich vorhandenen kleinen AgCl-Teilchen. Aus den Gallerten bauen sich einige wenige AgCl-Teilchen zu den größeren Kriställchen auf. Entsprechend leitet beim Kohlehydrat die Phosphorsäure zunächst eine Molekülverkleinerung durch Sprengung von Kettenvalenzen ein. Erst dadurch wird die Ordnung zum größeren Molekül möglich.

Phosphorylisierung des Zuckers wird nicht nur für ihre Resorption im Harn, sondern auch für die Rückresorption des Zuckers in den Harnkanälchen der Niere gefordert. Indem Vergiftung mit Phlorogluzin die Phosphorylisierung hemmt, verhindert sie die Rückkehr des Zuckers aus dem Harn ins Blut und erzeugt einen Diabetes, den man als renal bedingt zu bezeichnen pflegt. Damit scheint zunächst die Vorstellung einer reinen Diffusion als Ursache der Resorption unmöglich gemacht zu sein. Und demnach sollte man hiermit den Vitalisten nicht unnötig weit entgegenkommen: Wenn die Phosphorylisierung im Körper eine Umwandlung des Echtgelösten in das kolloide Glykogen herbeiführt, so wird damit das Konzentrationsgefälle der Glykose gesteigert, die Resorption oder Rückresorption gefördert oder überhaupt erst ermöglicht. Grundsätzlich ist es doch nicht nötig, daß die Bildung des Kolloiden schon in der Niere erfolgt.

Wenigstens vorläufig einer kolloidchemischen Betrachtung weniger zugänglich sind die zahlreichen Hinweise auf ein Ineinandergreifen verschiedener Organe bei der normalen oder gestörten Regelung des Zuckerstoffwechsels, vermittelt durch Hormone und Nerven. Denn das besonders in die Augen fallende Gegenspiel von Insulin und Adrenalin ist doch nur ein Teil des Ganzen. „Der Diabetes ist keine einheitliche Erkrankung, sondern ein Symptomenkomplex, bei dem Zuckerdiurese und Blutzuckersteigerung nur der Ausdruck einer Störung von Partialfunktionen der glykoseregulierenden Systeme ist." Ein nervöser Reiz im Gehirn, der von einem Organ in der Bauchhöhle, z. B. der Leber oder dem Pankreas ausging, kann nervös den Vorderlappen der Hypophyse zur Abgabe eines Hormons reizen, das auf dem Liquor-Wege eine andere Partie des Gehirns zu einer nervösen Beeinflussung der Nebenniere veranlaßt, so daß diese ihre Adrenalinabgabe steigert. Das durch Adrenalin vermehrt dann die Mobilisierung besonders des Muskelglykogens, den Zucker des Blutes, dessen Mangel Anlaß für den Reiz gewesen war. Die Kompliziertheit dieser Umwege, welche notwendig sind, damit ein Hormon der Hypophyse gewissermaßen als Antagonist des blutzuckersenkenden Insulins auftritt, kann dazu anregen, auch andere Vorgänge, z. B. Teilprobleme des Wasserhaushaltes verwickelter anzusehen, als die quellenden und entquellenden Modelle es erscheinen lassen.

R. E. Liesegang † (Bad Homburg).

Albers, **Kolloide Elektrolyte und Hormone.** (Zwanglose Abhandlungen auf dem Gebiete der Frauenheilkunde, Band 4.) 172 S., mit 53 Abb. Lex. 8°. (Leipzig 1943, Georg Thieme.) Preis brosch. DM 15.50, geb. DM 16.80.

In dieser Studie sind die Veränderungen dargelegt, welche Serumeiweiß und die Elektrolyte (insbesondere K, Na und Ca) erfahren einerseits in der Schwangerschaft und Schwangerschaftstoxikose, andererseits nach Zufuhr von Follikelhormon (Progynon) und Gelbkörperhormon (Proluton). Die normale Schwangerschaft ergibt kaum Abweichungen im Serumeiweißbild: Schwangere durchschnittlich 7,0 g% Gesamteiweiß, davon 4,42 g% Albumine und 2,44 g% Globuline (Nichtschwangere zeigten durchschnittlich 7,85 g% Gesamteiweiß und 5,25 g% Albumine und 2,6 g% Globuline). Die Blutmenge steigt in der Schwangerschaft um rund 1 Liter; in Prozentzahlen ausgedrückt verhält sich Albumin zu Globulin wie 63:33 % bei Nichtschwangeren, 64:36 % bei Schwangeren und 44:56 bei Schwangerschaftshydrops. Bei letzterem findet man einerseits Bluteindickung, andererseits absolute Verminderung der Albumine. Der kolloidosmotische Druck ist bei normalen Schwangeren um 14 %, bei Hydrops um 45 % abgesunken.

Albers hat dann die Eiweißverhältnisse im Serum noch weiter ergründen wollen durch die Ammonsulfat-Sättigungskurven nach Zusatz von 1:100 verdünnten Serums nach Schmitz und Wulkow (Abszisse: ansteigende Ammonsulfat-Konzentration, Ordinate: Trübungswert im Zeißschen Nephelometer). Diese Kurve zeigt schon bei Schwangeren deutlich Abweichungen gegenüber Nichtschwangeren. Besonders deutlich änderte sich diese Kurve jedoch, wie schon Siedentopf zeigte, bei Hydrops gravidarum oder echter Schwangerschaftstoxikose (plumpe, verschleierte Form). Tageszeit und Nahrungsaufnahme beeinflussen weder Serumeiweißbild nach Ammonsulfat-Sättigungskurve bei Schwangeren oder Nichtschwangeren. Nur bei Hydrops gravidarum zeigen sich geringe Einflüsse auf die „Albuminzacke". Überraschenderweise ist die Ammonsulfat-Sättigungskurve nicht allein vom Eiweißbild abhängig. Erstens wird eine Toxikosekurve nach Ultrafiltration und wieder Auffüllung des Rückstandes normal, zweitens können Sera verschiedener Patienten mit zufällig gleichem Serumeiweißbild verschiedene Ammonsulfat-Sättigungskurven haben, und umgekehrt können Sera mit gleichen Kurven verschiedene Serumeiweißwerte zeigen. Drittens: Das Nebenschilddrüsenhormon normalisiert intramuskulär injiziert die pathologische Ammonsulfat-Sättigungskurve bei Schwangerschaftstoxikose; (außerdem senkt es den Spiegel des ultrafiltrierbaren Anteils des Serum-Kalziums nur deutlich bei pathologisch hohen Anteilen des ultrafiltrierbaren Kalziums). Die Änderung der Ammonsulfat-Sättigungskurve geht keineswegs mit gleichsinniger Änderung der Serumeiweißwerte einher. Die Ammonsulfat-Sättigungskurven normaler Schwangerer änderte sich nach Tageszeiten nur sehr wenig.

Diese Beobachtungen veranlaßten den Verfasser, den Einfluß von Progynon und Proluton auf Serumkolloide und Elektrolyte zu untersuchen. Bei dem normalen Zyklus fand er keine aus der Fehlerbreite herausfallende Schwankung von Serumeiweißbild und Ammonsulfat-Sättigungskurve.

Progynon 6 Tage lang täglich je 1 mg intramuskulär gegeben macht die Ammonsulfat-Sättigungskurve Nichtschwangerer ähnlich der einer Schwangeren (Senkung der Albumin-Zacke) ohne Änderung des Serumeiweiß-Bildes. Dabei gleichzeitig Senkung des gesamten Serum-Kalziums ohne Änderung der absoluten Menge des ultrafiltrierbaren Kalziums. — Im Gegensatz dazu läßt Proluton die Globulinzacke höher rücken; ebenfalls ohne Änderung des Serumeiweiß-Bildes. — Im Wochenbett kann die Ammonsulfat-Sättigungskurve bereits normal sein, obgleich im Serumeiweißbild die Albumine sogar noch weiter abgenommen haben. Die Wirkungen des Follikelhormons auf Natrium, Kalium und Kalzium bestehen in folgendem: Senkung des Kalziumspiegels (und zwar insbesondere des nichtultrafiltrierbaren Anteils) mit wahrscheinlich negativer Kalziumbilanz; Wirkungsmaximum ca. zwischen 3 und 5 Tage. Das Kalium steigt an. Der Kalium-: Kalzium-Quotient steigt nach Progynon stets an. Natrium zeigt keine sichere Veränderung. Natrium-: Kalium-Quotient sinkt ab.

Nach Proluton (Gelbkörperhormon): Kalzium wird nicht charakteristisch verändert. Kalium steigt innerhalb der normalen Grenzwerte unverkennbar an. Natrium sinkt deutlich ab (nicht bis ins Pathologische). Daher Anstieg des Kalium-Kalzium-Quotienten (durch Kaliumanstieg allein) und Absinken des Natrium-Kalium-Quotienten.

Interessant ist noch, daß der oestrogene Kunststoff Cyren ähnliche Wirkungen auf den Kalziumspiegel nicht zeigt.

Das Buch ist klar und übersichtlich geschrieben, mit guten, auch technisch vollkommenen Abbildungen und Kurven versehen. Es stellt eine sehr wertvolle Bereicherung unserer Kenntnisse über die Beziehung zwischen Hormon- und Elektrolythaushalt dar. Es enthält viele Beobachtungen, die zu experimentellen Untersuchungen mit inzwischen entwickelten neuen Methoden (Elektrophorese und Fraktionierung nach Kohn) anregen. *H. Bennhold* (Tübingen)

Die Eisentherapie und ihre Grundlagen. Von Prof. Dr. med. Ludwig Heilmeyer-Freiburg. 2. Aufl., 126 Seiten, mit 49 Abb. (Leipzig 1944, S. Hirzel.) Preis geh. DM 9.60.

Man gewinnt hieraus einen guten Überblick über die Leistungen der etwa 6 g Fe, von dem die Hälfte im Hämoglobin die Weiterbeförderung des Sauerstoffes besorgt, während von der anderen Hälfte ein Teil durch Hinpendeln zwischen der Ferro- und Ferriform den vom Hämoglobin abgehängten Sauerstoff zur Zellatmung geeignet macht. Der Rest ist Depoteisen in Milz, Leber und auch anderen Organen. Wenn dieses unter pathologischen Verhältnissen fast die zehnfache Menge erreicht, so wird diese Speicherung (Hämochromatose) auf Bindung durch chemisch veränderte Zellkolloide zurückgeführt. Oft soll es sich dabei um eine Abwehrmaßregel des Körpers handeln. Dieses „Schutzeisen", das sogar dem Hämoglobin geraubt werden könne, trage zur Bildung der Antikörper bei. — Diesen stehen die Eisenmangelkrankheiten gegenüber. Meist ist Hemmung der Resorption (nicht gesteigerte Ausfuhr) die Ursache. Die Ferriform ist an sich nicht resorbierbar. Aber es kann daraus im Verdauungstraktus die Ferroform entstehen. Bei fehlender Magen-HCl wird die notwendige Dissoziation unmöglich gemacht. Organische Säuren können durch Komplexsalzbildung die Resorption verhindern. In der Bekämpfung dieser Mangelkrankheiten durch orale oder intravenöse Eisengaben hat sich Heilmeyer durch Ausarbeitung neuer Präparate Verdienste erworben.

Liesegang † (Bad Homburg).

Referate

III. Kolloidforschung

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Eine zweidimensionale Hydrodynamik.** (Physik. Z. **45**, 44, 1944.)

Versuche über den kapillaren Farbstoffaufstieg in ungeleimtem Papier, die zur Demonstration von Gesetzmäßigkeiten der Hydrodynamik vorzüglich geeignet sind. Strömungsbilder können gleichsam als Momentaufnahmen verschiedener Zustände in der Dauerform gewonnen werden. Während in dem Pohlschen Tintenversuch die Schwerkraft des Wassers den Farbstoff mitreißt, ist beim Farbstoffaufstieg im Papier der kapillare Sog an der Grenze zwischen dem Trocknen und Feuchten die treibende Kraft. Die Farbstoffschlieren stehen daher immer senkrecht auf den vorliegenden Wasserstandslinien. Das Stromlinienbild des Wasserstromes kann durch verstreut auf das Papier aufgesetzte Farbstofftropfen sichtbar gemacht werden. Es wird auf die Bedeutung der Kapillarhydrodynamik für die Technik des Färbens und für Teilgebiete der Botanik, Geologie und Bodenkunde hingewiesen.

Haase (Frankfurt).

Campbell, H., und P. Johnson, **Das Molekulargewicht und die Form gelöster Makromolekeln.** (Trans. Faraday Soc. **40**, 221, 1944.)

Es werden die Viskosität, die Sedimentationsgeschwindigkeit und das Diffusionsvermögen von in Azeton gelöster Nitrozellulose als Beispiel einer gestreckten Molekel und von menschlichem Serumalbumin als kugelförmiger bestimmt. Es zeigt sich, daß die Anwendung des Viskositätsgesetzes zur Molekulargewichtsbestimmung bei gestreckten Molekeln, wie der Nitrozellulose, nur dann zulässig ist, wenn das Erzeugnis in einer einheitlichen Molgewichtsfraktion vorliegt. Um mit Hilfe des Sedimentationsgleichgewichtes richtige Ergebnisse zu erhalten, muß man bei geringen Konzentrationen arbeiten, da sich erst dann der Unterschied zwischen den verschiedenen Fraktionen deutlich bemerkbar macht und so eine zuverlässige Extrapolation auf den Wert Null gestattet. Das gleiche gilt für das Diffusionsverfahren, jedoch stehen auch ihm vor allem Schwierigkeiten experimenteller Art entgegen.

Die so erhaltenen Meßergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Nitrozellulosemolekel im Azeton eine fast vollständig gestreckte Kette nitrierter Zellulosemolekeln ist, deren Kettendurchmesser durch die Solvatation von 13,9 auf 17,6 Å erhöht worden ist. Orthmann (Berlin).

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Wieland, Th.-Heidelberg, **Abtrennung der basischen Aminosäuren durch Adsorption an Wofatit C.** (Ber. dtsch. Chem. Ges. **77**, 539, 1944).

Von dem COOH-haltigen Wofatit C werden nur die basischen Aminosäuren spezifisch festgehalten. Die neutralen und sauren laufen durch eine Säule mit diesem Material durch. Die Elution gelingt durch verdünnte Mineralsäuren. Die Hexonbasen zeigen große Unterschiede im isoelektrischen Punkt. Wenn man Wofatit C durch Behandeln mit KOH in einen Kaliumpermutit verwandelt, so hält er nur Arginin und Lysin fest, während Histidin mit Wasser quantitativ ins Filtrat getrieben wird. Die Elution der beiden anderen Basen erfolgt durch 1 n HCl. — Das K-Salz des Wofatit C nimmt 10 mal so viel Lysin und Arginin auf wie Al_2O_3. — Der käufliche Wofatit C wird getrocknet und gemahlen. Für die Füllung ist eine Teilchengröße von 0,1—0,2 mm günstig. Er wird fortgesetzt behandelt mit 2 n KOH, gewaschen mit 2 n HCl und Wasser. Der saure Kalium-Wofatit C wird mit KOH behandelt und nochmals mit Wasser gewaschen, um das neutrale Austauschmaterial zu erhalten. Prausnitz (Heidelberg).

Dierkes, G.-Berlin, **Theoretische Grundlagen für die Anwendung von Röntgenstrahlen beim Studium des Faseraufbaues.** (Zellwolle u. Kunstseide **1944**, 221.)

Verfasser hat, auf den einfachsten Grundlagen bauend, versucht, für den Nichtfachmann die Physik der Röntgeninterferenzen im allgemeinen und ihre Anwendung auf Strukturfragen bei Hochpolymeren im besonderen zu skizzieren.

Der Referent kann sich jedoch mit der Durchführung der an sich lobenswerten und in der Anlage gut angefaßten Idee deshalb nicht einverstanden erklären, weil verschiedentliche Unklarheiten in ihr enthalten sind. So hat nicht „man", sondern gerade von Laue selbst den wichtigen und fruchtbaren Gedanken zuerst geäußert, Kristalle als Gitter für das kurzwellige Röntgenlicht zu wählen. Das von ihm zusammen mit Knipping und Friedrich durchgeführte Experiment hat dann zugleich die Wellennatur der Röntgenstrahlen bestätigt, ihre Wellenlänge exakt abschätzen lassen, falls die Gitterkonstante aus der Dichte errechnet wurde und anschließend endlich zur Verwendung der Interferenzen bei Kristallstrukturuntersuchungen geführt. — Licht pflegt man heute als schwingendes elektromagnetisches Feld ohne den früher hierzu für unentbehrlich gehaltenen hypothetischen Äther zu betrachten. Auch der Abschnitt über Makromoleküle enthält Mißverständliches. Die Röntgenanalyse allein war gerade nicht imstande, zu entscheiden, ob Zellulose nur aus nebenvalent verknüpften Cellobioseresten oder aus Hauptvalenzketten aufgebaut ist. Es ist dies ein Hauptverdienst Staudingers gewesen, die Richtigkeit dieser letzten Vorstellung nachzuweisen. — Nie ist ein Atom polar, sondern, wenigstens in dem oben genannten Sinne, eine Atomgruppe.

Und schließlich kann der spiralische Bau einer Holzfaser nicht einfach durch Austrocknen verursacht sein, da stets mehrere gegenläufige Spiralen ineinandergeschachtelt sind. F. H. Müller (Marburg).

VII. Technik

e) Färberei.

Elöd, E., und Th. Schachowsky-Badenweiler, **Über das Verhalten der Polyamide beim Färben.** (Melliands Textilber. **51**, 309, 1944.)

Obgleich Igamid A, B und 6 A gleiche Molekülgröße haben, nehmen sie verschiedene Mengen von Säurefarbstoffen auf. Der hierbei zu beobachtende Abbau von Faserstoff bringt keine wesentliche Erhöhung der Färbbarkeit. Wahrscheinlich sind deshalb solche Gruppen der Polyamide maßgebend, deren Anzahl beim Abbau nicht oder unwesentlich verändert wird. Da das Gesetz von Henry hier keine Gültigkeit hat, wird die „Betätigung von zwischenmolekularen Kräften" angenommen. „Die Unterschiede in der Farbstoffaufnahme bei den einzelnen Polyamiden können dadurch erklärt werden, daß für die adsorptive Wirkung nicht allein die Anzahl der polaren Gruppen der Polyamidketten selbst maßgebend ist, sondern auch ihre Reaktionsbereitschaft sowie die Möglichkeit für die Farbstoffmoleküle, an diese polaren Gruppen heranzukommen." Liesegang † (Bad Homburg).

g) Kautschukchemie.

Gee, G., **Die Molekulargewichte von Kautschuk und verwandter Stoffe.** (Trans. Faraday Soc. **40**, 261 1944.)

Sofern eine Ultrazentrifuge nicht zur Verfügung steht, können absolute Molekulargewichte nur aus osmotischen Daten errechnet werden. Auch Viskositätsmessungen lassen sich bequem interpolieren und geben zuverlässige Werte für lineare homogene Polymere, die jedoch nur solange richtig sind wie die Molekel unverzweigt ist. Aussagen über die Molekulargewichtsverteilung lassen sich aus ihnen nicht ableiten, hierzu ist eine Fraktionierung notwendig Statt dessen kann man das Verhältnis des viskosimetrischen zum osmotischen Molekulargewicht als wertvolles Kriterium über die Homogenität eines Materials hinzuziehen.
Orthmann (Berlin).

Jenckel, E.-Aachen, **Kautschuk als plastisch-elastisches System.** (Kautschuk **19**, 25, 1944.)

Zur Charakterisierung des Verhaltens von Kautschuk als plastisch-elastisches System dienen 3 Grundversuche: der statische Entspannungsversuch, der statische Verformungsversuch und der periodische Versuch. Zu ihrer anschaulichen Erklärung läßt sich das Federkolbenmodell heranziehen, das nach der theoretischen Seite durch Rechnungen auf Grund der Maxwellschen Gleichungen ergänzt wird. In der Fortentwicklung dieser Gleichungen muß man zur Erfassung des Systems des Kautschuks mit mehreren Relaxationszeiten rechnen, die jedoch keinen physikalischen Sinn mehr enthalten, da mit einer genügenden Anzahl von Konstanten jede Kurve berechnet werden kann. Diese Mehrzahl vermeidet man durch die Einführung verschmierter Relaxationszeiten, denn die Entspannungskurven bei benachbarten Temperaturen lassen sich durch Dehnung der Zeitachse ineinander überführen. Bei der Verwendung diskreter Relaxationszeiten müßte für jede Temperatur eine neue, von der vorhergehenden verschiedene eingeführt werden. Dies ist unwahrscheinlich, da sie auf das gleiche molekulare Geschehen zurückgehen. Es besteht aus diesem Grunde Ursache zur Annahme, daß nur eine Relaxationszeit vorhanden ist, die durch sekundäre Einflüsse irgendwie wenig variiert ist. Berechnet man unter Zugrundelegung dieser Annahme die theoretische Entspannungskurve, so steht sie mit den Meßwerten in guter Übereinstimmung. Orthmann (Berlin).

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Wultsch, F., **Mangan im Zellstoff und dessen Einfluß auf die Vorreife bei der Viskoseherstellung.** (Papierfabr. Wchbl. Papierfabr. **1944**, 354.)

Bei der Vorreife beschleunigen 4 mg Fe/100 g Zellstoff katalytisch die Depolymerisation. 5 mg Cu können nur die Nachreife stören. Es erhöht da die Viskosität der Viskose, weil es eine Ausflockung der Zellulose bzw. eine Aggregation der Moleküle in der Xanthogenatlösung bewirkt. Mn, das hauptsächlich in den Markstrahlzellen enthalten ist und dessen Gehalt sich deshalb mit der Entfernung des Mehlstoffs vermindert, wirkt bei 0,20 mg als Katalysator bei der Vorreife.
Liesegang † (Bad Homburg).

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben.

Bulwer, H.-Badenweiler, **Mineralöl in der Spinnerei und Weberei.** (Zellwolle, Kunstseide **2**, 135, 1944.)

Haben sie als Reiß- und Schmälöle ihre Aufgabe erfüllt, so sollen sie wieder von der Faser entfernt werden. Wegen ihrer Unverseifbarkeit muß man entweder organische Lösemittel anwenden oder sie emulgieren. Sulfonierte Fettkörper bewähren sich als Emulgatoren besser als Seifen und werden auch durch kalkreiches Wasser nicht gestört. Waren die Öle in Emulsionsform aufgetragen worden, so sind sie nachher leichter wieder zu entfernen. Es ist darauf zu achten, daß die Emulgatoren keine schädliche Wirkung auf die gerade vorliegende Faser haben. Die Fähigkeit der Emulsion zur gleichmäßigen Imprägnation der Faser prüft man an damit behandelten Zellwollbauschen im ultravioletten Licht.
Liesegang † (Bad Homburg).

m) Nahrungsmittelchemie, pharmazeutische Präparate.

Läuger, P., H. Martin und P. Müller-Basel, **Über Konstitution und toxische Wirkung von natürlichen und neuen synthetischen insektentötenden Stoffen.** (Helv. chim. Acta **27**, 892, 1944.)

Die vorausgeschickten Bemerkungen grenzen an das Gebiet der Kolloidchemie, da sie über die verschiedenen Arten der Aufnahme der Atem-, Fraß- und Kontaktgifte berichten. Ein Tier mit Freßwerkzeug wird ein auf dem Blatt ausgebreitetes Gift mit diesem fressen. Ein Tier mit Saugwerkzeug durchsticht an kleiner Stelle die Giftschicht und wird deshalb von ihr kaum geschädigt. Kontaktgifte dringen in die Trachaeen, viel häufiger aber durch die Kutikula ein, sei es auch durch die dünnen Wände an der Basis der vielen Poren, durch welche die Sinneshaare und Sinnesborsten (Tentakeln) austreten oder sei es durch die dünnen Intersegmenthäute der Chitinkutikula. Die Verschiedenheit der Resorptionsart ist die Ursache, daß inaktizide Mittel für Warmblüter unschädlich sein können. Liesegang † (Bad Homburg).

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Lothar Hock, (16) Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim, Häberlinstraße 45
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Gedruckt bei der Brühlschen Universitätsdruckerei, Gießen

Mitarbeiter dieses Heftes:

Priv.-Doz. Dr. Hans Ammann-Brass, Fribourg/Schweiz — Prof. Dr. H. Bennhold, Tübingen — Dr. Curt Enders, geb. 8. 2. 1912 in Wiesbaden — Dr. H. Flaschka, geb. 10. 6. 1915 in Cilli — Dr.-Ing. Richard Glawe, geb. 21. 7. 1917 in Dortmund — Dr. Günther Haase, geb. 23. 7. 1918 in Gelsenkirchen — Ilse Hansen-Dannewitz, geb. 25. 8. 1922 in Hamburg-Wandsbeck — Dr.-Ing. Werner Hönsch, geb. 1. 11. 1902 in Breslau — Dr. Waldemar Kröner † — Dr. Dr. R. E. Liesegang †, Bad Homburg v. d. H. — Dr. Arnold Münster, geb. 5. 1. 1912 in Oberursel/Taunus — Dr. Hans-Joachim Orthmann, Berlin-Lichterfelde West — Dr.-Ing. Paul H. Prausnitz, Heidenheim/Brenz — Dr. rer. nat. habil. Hellmut Reuther, geb. 30. 9. 1913 in Mailand/Italien — Prof. Dr. med. Helmut Ruska, geb. 7. 6. 1908 in Heidelberg — Prof. Dr. M. Tschapek, Buenos Aires — Prof. Dr. Hans Umstätter, geb. 15. 8. 1906 in Ulmbach (Banat-Rumänien) — Helga Völker, Berlin-Dahlem — Dr. Fritz Wachholtz, Starnberg/Obb. — Dr. K. Wekua, geb. 17. 5. 1891 in Sugdidi.

Soeben erschien:

STRUKTURMECHANIK

Ein Beitrag zur Physik der Kolloide

von

Dr.-Ing. HANS UMSTÄTTER

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie
Berlin-Dahlem

XVI, 238 Seiten mit einem Titelbild, 143 Abbildungen und 34 Tabellen
Preis: Broschiert DM 17.—, gebunden DM 19.—

Es handelt sich hier um einen wichtigen Beitrag zu dem interessanten Gebiet der „Fließkunde". In dem Buch wird das mechanisch-thermische Verhalten der Materie untersucht. Die Modelle werden dabei vorwiegend der Kolloidchemie entlehnt, weil diese am meisten von den Gesetzen der klassischen Mechanik abweichen. Das Buch demonstriert die Gesetzmäßigkeiten als Grundlagen für die praktische Anwendbarkeit auf den größten Teil aller Natur- und Kunststoffe.

Aus dem Inhaltsverzeichnis:

I. Strukturmechanik rheonomer Systeme — Grundzüge der Extremalrechnung — Die Transformation der Zeit — Die Ausbreitung der Dispersion der Scherwellen — Das Maxwellsche Relaxionstheorem — Das Scherspannungsdiagramm — Die zähelastische Hysteresis — Zur Rheologie der Fließkurve — Ein Theorem der Turbulenz — Viskosität und Temperatur — Viskosität und Druck — Viskosität und Raumerfüllung.

II. Aggregationskinetik übermolekularer Systeme — Die Ostwaldsche Systematik der Metastrukturen — Kinetik präkristalliner Phasen — Starre und unstarre Molekeln — Kohäsion und Valenz — Eine Zustandsgleichung für Flüssigkeiten — Grundlagen der Aggregationskinetik — Relaxation und Löslichkeit — Viskosität und Molekulargewicht — Innere Reibung und Grenzphasenreibung — Vom Wesen der inneren Reibung.

Anhang — Grundlagen und Fehlerquellen der Viskosimetrie — Graphische Hilfsmittel — Formelzeichen — Formelsammlung — Fremdwörterverzeichnis — Dimensionstabelle.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN UND LEIPZIG

Anfangs 1949 erscheint

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

Dr.-Ing. Werner Matz, Frankfurt am Main-Höchst

Etwa XVI und 360 Seiten, mit 114 Abbildungen

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen: Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — Zustände und Eigenschaften der Stoffe — Der erste Hauptsatz und die Energie — Der zweite Hauptsatz und die Entropie — Der Gleichgewichtszustand — Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch — **II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegensatz zwischen zwei Phasen** — Das harmonische Poldreieck — Der Wärmeaustauscher — Wärmeaustausch durch Blasen — Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — Der Stoffaustausch im Gegenstrom — Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch — **III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen** — Verdampfungsvorgang — Dampf-Luftgemische — **IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation** — Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — Die Wärme- und Stoffbewegung bei der Destillation — **V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption** — Allgemeines über Adsorption — Die theoretischen Grundlagen — Die industrielle Ausnutzung der Adsorption — **VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption** — Allgemeines über Absorption — Die theoretischen Grundlagen der Absorption — Die industrielle Ausnutzung der Absorption — **VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion** — Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — Theoretische Grundlagen — Die industrielle Anwendung der Extraktion — **Anhang** — Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — Vektoranalytische Grundlagen — Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse — **Schrifttum** — **Sachregister.**

Das Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen vermitteln

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

OTTO SPECHT

Anzeigenverwaltung • Werbeberatung

Ein
Fachmann
für die
Fachpresse!

Frankfurt a. M.–Eschersheim
Häberlinstraße 45 — Fernsprecher 54064

Soeben erschien:

Anweisungen zum physikalischen Anfänger-Praktikum

von **Professor Dr. M. Czerny**, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt a. M.

unter Mitarbeit von **Dr. H. Müser**, Wiss. Assistent am Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

VIII. 114 Seiten, 63 Abbildungen, brosch. DM 8.–

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Frankfurt am Main